

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Renata BORIS

VIDUTINIO CEMENTO KIEKIO
UGNIAI ATSPARAUS BETONO
SU KLINKERINIŲ UŽPILDU
STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



Vilnius LEIDYKLA TECHNICA 2016

Disertacija rengta 2012–2016 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Mokslinis vadovas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
medžiagų inžinerija – 08T).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties
disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

prof. habil. dr. Algirdas Vaclovas VALIULIS (Vilniaus Gedimino
technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

prof. habil. dr. Romualdas MAČIULAITIS (Vilniaus Gedimino
technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

habil. dr. Jacek SZCZERBA (AGH mokslo ir technologijų universitetas,
Lenkija, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. dr. Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kauno technologijos universitetas,
chemijos inžinerija – 05T),

prof. dr. Juozas VALIVONIS (Vilniaus Gedimino technikos
universitetas, statybos inžinerija – 02T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties
disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2016 m. birželio 13 d. 10 val.** Vilniaus
Gedimino technikos universiteto posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva

Tel. (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2016 m. gegužės 12 d.

Disertaciją galima peržiūrėti VGTU talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus
Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223
Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2372-M mokslo literatūros knyga

ISBN 978-609-457-934-9

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2016

© Renata Boris, 2016

renata.boris@vgtu.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Renata BORIS

THE INVESTIGATION ON THE STRUCTURE
AND PROPERTIES OF MEDIUM CEMENT
REFRACTORY CASTABLE WITH CLINKER
AGGREGATE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (08T)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2016

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2012–2016.

Scientific Supervisor

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The Dissertation Defense Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Prof. Dr Habil. Algirdas Vaclovas VALIULIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

Members:

Prof. Dr Habil. Romualdas MAČIULAITIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Prof. Dr Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kaunas University of Technology, Chemical Engineering – 05T),

Dr Habil. Jacek SZCZERBA (AGH University of Science and Technology, Poland, Materials Engineering – 08T),

Prof. Dr Juozas VALIVONIS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – 02T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defense Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 13 June 2016**.

Address: Sauletekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was sent on 12 May 2016.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at the VGTU repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamas vidutinio cemento kiekio ugniai atsparus betonas su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu, skirtas naudoti kietojo biokuro deginimo įrenginiuose agresyviomis eksploatacijos sąlygomis. Jo struktūrai modifikuoti panaudoti mišraus anglies ir polipropileno pluošto bei malto kvarcinio smėlio priedai. Disertacijos tikslas – ištirti ir sukurti naują ugniai atsparią medžiagą – modifikuotos fazinės sudėties ir struktūros vidutinio cemento kiekio ugniai atsparų betoną su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu, skirtą naudoti kietojo biokuro deginimo įrenginiuose agresyviomis eksploatacijos sąlygomis, taip pat nustatyti įvairių priedų įtaką jo struktūrai ir savybėms.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir autorės publikacijų disertacijos tema sąrašai bei 4 priedai. Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autorės paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra. Pirmajame skyriuje analizuojami literatūros šaltiniai apie ugniai atsparių betonų panaudojimo šiluminiuose įrenginiuose, naudojančiuose įvairias alternatyviojo kuro rūšis, galimybes ir ypatumus. Taip pat nagrinėjama agresyvių eksploatacinių sąlygų įtaka kietojo biokuro įrenginių įvairių ugniai atsparių betonų savybėms ir ilgalaikiškumui. Apžvelgiamos galimybės modifikuoti betono su aluminatiniu cementu struktūrą ir jo savybių pagerinimo būdai. Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai. Antrajame skyriuje aprašomos darbe naudotos žaliavos ir jų savybės, taikomi tyrimo metodai, kurie parinkti siekiant išsiaiškinti anglies mikropluošto ir kvarcinio smėlio priedų įtaką vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su kalcio aluminatiniu užpildu struktūrai ir savybėms. Trečiajame skyriuje tiriama anglies pluošto priedo įtaka kalcio aluminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) hidratacijai, rišiklio struktūros formavimuisi aukštos temperatūros ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su kalcio aluminatiniu užpildu eksploatacinėms savybėms: atsparumui sprogtamajam irimui, terminiam patvarumui, fizikinėms ir mechaninėms savybėms. Taip pat pateikiami malto kvarcinio smėlio priedo įtakos betono atsparumui šarmų poveikiui, dilimui, panaudojimo temperatūrai ir kitoms savybėms tyrimų rezultatai ir analizė.

Disertacijos medžiaga paskelbta 6 moksliniuose straipsniuose ir 1 patente, o tyrimų rezultatai pristatyti 11 mokslinių konferencijų Lietuvoje ir užsienyje.

Abstract

In the thesis, the clinker based medium cement refractory castable (MCC) for use in solid biofuel combustion equipment upon aggressive conditions is discussed upon. For modification of its structure, a mix of carbon and polypropylene fibers and ground quartz sand were used as additives. The aim of the thesis: to investigate and to create a new refractory material – clinker based MCC with the modified phase composition and structure for use in solid biofuel combustion equipments upon aggressive conditions, and to establish the influence of different additives on its structure and properties.

The thesis includes the introduction, three chapters, the general conclusions, the list of reference, the list of publications of the author and four annexes. In the introduction, the problem under the investigation and the topicality of the work are discussed upon, the object of the investigation is described, the aim and the tasks of work are formulated, the research methods, the scientific novelty of the work, the practical significance of its results and the defended statement are described. In the end of the introduction, publications of the author and her reports at conference on the subject of the thesis as well as the structure of the thesis are presented. In the Chapter 1, the data from sources of literature on the peculiarities of using refractory castables in thermal equipment for incineration of alternative fuels are reviewed. In addition, the impact of aggressive operating conditions in thermal equipment for solid biofuel incineration on the properties and durability of various refractory castables is discussed upon. The possibilities of modification of the structure of castable with calcium aluminate cement and the ways for improvement of its properties are reviewed. In the Chapter 2, the raw materials used in the work and their properties, the applied research methods chosen for determining the influence of carbon fiber and ground quartz sand additives on the structures and properties of clinker based MCC are described. In the Chapter 3, the impact of carbon fiber on hydration of calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$), on formation of the binder structure at a high temperature and the performance properties of clinker based MCC, such as resistance to explosive spalling, thermal shock resistance, physical and mechanical properties, is examined. In addition, the analysis of the impact of ground quartz sand additive on alkali resistance, abrasion resistance, refractoriness and other properties is presented. Materials of the thesis have been published in six scientific publications and in one licence the results of the research have been presented at eleven scientific conferences held in Lithuania and abroad.

Žymenys

Simboliai

α – terminio išsiplėtimo koeficientas, $^{\circ}\text{C}^{-1}$;
 ρ – tankis, kg/m^3 ;
 γ_{wof} – irimo energija, J/m^2 ;
 μ – Puasono koeficientas;
 σ_f – lenkimo stipris, MPa ;
 τ – ultragarso impulso sklidimo laikas, s;
 x – deformacija, %;
 Δx – deformacija, μm ;
 A_p – bandinio skerspjuvio plotas, m^2 ;
 E – Jungo modulis, GPa ;
 F – jėga, N;
 l – bandinio ilgis, m;
 R – koreliacijos koeficientas;
 R^2 – determinacijos koeficientas;
 R_4 – terminio patvarumo kriterijus, m;
 R_{st} – terminio patvarumo kriterijus, $^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{1/2}$;

R_{gn} – gniuždymo stipris, MPa;
 S_r – vidutinis standartinis nuokrypis;
 S_{pav} – savitasis paviršius, m^2/kg ;
V/C – vandens ir cemento santykis (angl. W/C – *water to cement ratio*);
V/K – vandens ir kietųjų medžiagų masės santykis;
 V_{UG} – ultragarso impulso sklaidimo greitis, m/s.

Santrumpos

AC – kalcio aliuminatinis cementas (angl. CAC – *Calcium aluminate cement*);
 $AH_3 - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (gibšitas);
AP – anglies pluoštas (angl. CF – *Carbon fiber*);
B0, B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 – betono sudėties žymuo;
C0₁, C0, C1, C2, C3 – cementinių kompozicijų sudėties žymuo;
CA – $CaO \cdot Al_2O_3$;
 $CA_2 - CaO \cdot 2Al_2O_3$ (grositas);
 $CA_6 - CaO \cdot 6Al_2O_3$ (hibonitas);
 $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (feritas);
 $C_{12}A_7 - 12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (majenitas);
 $C_2AS - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (gelenitas);
 $C_2ASH_8 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ (stratlingitas);
 $CAH_{10} - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$;
 $C_2AH_8 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$;
 $C_3AH_6 - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$;
DTA – diferencinė terminė analizė;
FS20 – deflokuliantas „Castament FS20“;
KA – kalcinuotas aliuminio oksidas;
KU – klinkerinis kalcio aliuminatinis užpildas;
LMCB – labai mažo cemento kiekio lietinis betonas;
M0, M1 – rišiklio sudėties žymuo;
MCB – mažo cemento kiekio lietinis betonas;
MKS – maltas kvarcinis smėlis;
MŠ – maltas šamotas;
NT – natrio tripolifosfatas;
PP – polipropileno pluoštas (angl. PF – *Polypropylene fiber*);
RA – reaktyvusis aliuminio oksidas;
SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija (angl. *Scanning electron microscopy*);

SiC – silicio karbidas;

SM – SiO₂ mikrodulkės;

TB – tradicinis betonas;

VCB – vidutinio cemento kiekio lietinis betonas (angl. MCC – *Medium cement refractory castable*);

XRD – rentgeno spindulių difrakcija (angl. *X-ray diffraction*).

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	2
Tyrimų objektas	3
Darbo tikslas	3
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	4
Darbo mokslinis naujumas	4
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	4
Ginamasis teiginys	5
Darbo rezultatų aprobavimas	5
Disertacijos struktūra	6
Padėka	6
1. UGNIAI ATSPARIŲ BETONŲ, NAUDOJAMŲ KIETOJO BIOKURO IR KITUOSE ŠILUMINIUOSE ĮRENGINIUOSE, MOKSLINIŲ TYRIMŲ ANALIZĖ. 7	
1.1. Alternatyviojo kuro įtaka ugniai atsparių medžiagų ilgalaikiškumui	8
1.2. Kietojo kuro deginimo įrenginių eksploatacijos sąlygų įtaka ugniai atsparių betonų ilgalaikiškumui	10

1.3. Ugniai atsparios medžiagos, naudojamos kietojo biokuro deginimo įrenginių išklojoms gaminti	14
1.4. Įvairių priedų įtaka kalkio aluminatinio cemento hidratacijai ir ugniai atsparių betonų savybėms.....	16
1.5. Įvairių pluoštų panaudojimas ugniai atspariuose betonuose.....	20
1.6. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	21
 2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR UGNIAI ATSPARIŲ BETONŲ TYRIMO METODAI	25
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	25
2.2. Darbe tiriamų medžiagų sudėtys ir taikyti metodai.....	29
2.3. Tyrimų rezultatų statistinis apdorojimas	35
2.4. Antrojo skyriaus išvados	36
 3. VIDUTINIO CEMENTO KIEKIO UGNIAI ATSPARAUS BETONO SU KLINKERINIŲ UŽPILDŲ STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ TYRIMAI	37
3.1. Cementinių kompozicijų hidratacijos ir mikrostruktūros formavimosi tyrimai	38
3.1.1. Aplinkos temperatūros poveikis cementinio akmens struktūros formavimuisi ir jos kitimas kaitinimo metu.....	38
3.1.2. Anglies pluošto poveikis kalkio aluminatinio cemento hidratacijai.....	42
3.2. Anglies pluošto priedo įtaka rišiklio struktūrai ir savybėms	51
3.2.1. Anglies plaušelių ir jų sąlyčio su rišikliu kitimas	51
3.2.2. Anglies pluošto priedo įtaka rišiklio poringumui	51
3.2.3. Anglies pluošto priedo įtaka rišiklio gniuždymo stipriui.....	53
3.2.4. Rišiklio su anglies pluošto priedu mikrostruktūros formavimosi ir kitimo, priklausomai nuo apdorojimo temperatūros, schema	54
3.3. Pluoštinių priedų įtaka vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu užpildu savybėms	55
3.3.1. Anglies pluošto priedo įtaka betono fizikinėms ir mechaninėms charakteristikoms po kietėjimo ir termiškai apdorojus įvairiose temperatūrose	55
3.3.2. Įvairių pluoštų įtaka betono atsparumui sprogstamajam irimui	60
3.3.3. Betono terminio patvarumo tyrimai	62
3.4. Malto kvarcinio smėlio priedo įtaka betono eksploatacinėms savybėms	65
3.4.1. Betono atsparumo šarminių junginių poveikiui tyrimai.....	65
3.4.2. Betono atsparumo šarminių junginių poveikiui ir terminio patvarumo eksperimentinių duomenų įvertinimas.....	69
3.4.3. Malto kvarcinio smėlio priedo įtaka kitoms betono savybėms	70
3.5. Trečiojo skyriaus išvados	71
 BENDROSIOS IŠVADOS	75
 LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	79
 AUTORĖS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	87

SUMMARY IN ENGLISH.....	89
PRIEDAI*	105
A priedas. Komercinių ugniai atsparių medžiagų, prieš ir po bandymų su K_2CO_3 tabletės metodu po degimo 1100 °C temperatūroje, rentgenogramos	106
B priedas. Tiriamojo ugniai atsparaus betono, prieš ir po bandymų su K_2CO_3 tabletės metodu po degimo 1100 °C temperatūroje, rentgenogramos	107
C priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje	108
D priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos	116

* Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Contents

INTRODUCTION	1
The investigated problem	1
The relevance of the thesis	2
The object of the research	3
The aim of the thesis	3
The objectives of the work	3
Research methodology	4
The scientific novelty of the thesis.....	4
The practical value of the research findings	4
The defended statment.....	5
The approval of the research findings	5
The structure of the thesis	6
Acknowledgements	6
 1. THE ANALYSIS OF SCIENTIFIC RESEARCH WORKS ON REFRACTORY CASTABLES USABLE IN SOLID BIOFUEL COMBUSTION AND OTHER THERMAL EQUIPMENTS	 7
1.1. The impact of alternative fuel on durability of refractory materials	8
1.2. The impact of operation conditions of solid fuel combustion equipment on durability of refractory castables	10
1.3. Refractory materials usable in production of lining for solid biofuel combustion equipment	14

1.4. The impact of different additives on hydration of calcium aluminate cement and properties of the refractory castables	16
1.5. Use of various fibers in refractory castables.....	20
1.6. The conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the thesis	21
2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS OF THE REFRACTORY CASTABLES	25
2.1. The materials used for the investigation	25
2.2. The composition of the materials under investigation and the applied methods	29
2.3. The statistical processing of the results of the investigation	35
2.4. The conclusions of the second chapter	36
3. THE INVESTIGATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CLINKER BASED MEDIUM CEMENT REFRACTORY CASTABLE	37
3.1. The investigation on hydration of cement pastes and formation of their microstructure	38
3.1.1. The impact of the ambient temperature on formation of the structure of cement stone and its changes on firing	38
3.1.2. The influence of carbon fiber on hydration of calcium aluminate cement	42
3.2. The impact of carbon fiber on the structure and properties of the binder.....	51
3.2.1. Changes of carbon fiber and its contact with the binder	51
3.2.2. The influence of carbon fiber on the porosity of the binder	51
3.2.3. The influence of carbon fiber on the compressive strength of the binder	53
3.2.4. The scheme of formation of the microstructure of the binder with carbon fiber additive and its changes depending on the thermal treatment temperature	54
3.3. The impact of fiber additives on the properties of clinker based medium cement refractory castable	55
3.3.1. The influence of carbon fiber additive on the physical and mechanical characteristics of castable after hardening and thermal treatment at various temperatures	55
3.3.2. The influence of various fibers on resistance of castable to explosive spalling	60
3.3.3. The tests on thermal shock resistance of castable	62
3.4. The impact of ground quartz sand additive on performance of castable	65
3.4.1. The tests on alkali resistance of castable	65
3.4.2. The assessment of the experimental data on resistance of castable to alkali resistance and its thermal shock resistance	69
3.4.3. The impact of ground quartz sand additive on other properties of castable	70
3.5. The conclusions of the third chapter.....	71
GENERAL CONCLUSIONS	75

REFERENCES	79
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE SUBJECT OF THE DISSERTATION	87
SUMMARY IN ENGLISH	89
ANNEXES*	105
Annex A. The X-ray diffraction patterns of commercial refractory materials under the investigation before and after the tests with K_2CO_3 upon applying with the tablet method after firing at the temperature of 1100 °C	106
Annex B. The X-ray diffraction patterns of the refractory castable under the investigation before and after the tests with K_2CO_3 upon applying with the tablet method after firing at the temperature of 1100 °C	107
Annex C. The co-authors' agreements for providing the materials of the joint publications in the thesis	108
Annex D. Copies of the scientific publications by the author on the subject of the thesis	116

* The annexes are provided in the enclosed compact disk

Išvadas

Problemos formulavimas

Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama iškastinio kuro daliniam pakeitimui biomase (mediena, šiaudais, buities, žemės ir miško ūkio atliekomis ir kt.) ir iš jos pagamintu kietuoju biokuru (smulkinta mediena, pjuvenų briketai ir granulės bei kt.). Tokio kuro panaudojimas leidžia sumažinti šilumos ir elektros kainą bei prisidėti prie kuro resursų problemos, kuri atsiranda mažėjant iškastinio kuro kiekiui, sprendimo.

Kietajam biokurui deginti naudojami energetiniai įrenginiai eksploatuojami agresyviomis sąlygomis. Jų vidinės konstrukcijos (išklojos) pagamintos iš ugniai atsparių medžiagų, kurios yra veikiamos kompleksinių apkrovų: terminių, mechaninių ir cheminių (t. y. aukšta temperatūra – iki 1200 °C, šarminių junginių ir šlakų cheminis veikimas, daugkartiniai terminiai smūgiai, abrazyvinis kietųjų dalelių poveikis ir kt.).

Dauguma tradicinių aliumosilikatinių ugniai atsparių medžiagų, naudojamų tokių įrenginių išklojose, nėra ilgalaikės. Susiklosčius tam tikroms eksploatacijos sąlygoms (didelės lokalinės temperatūros, šarminių biokuro degimo produktų veikimas, dažni stabdymai ir kt.), tokių medžiagų ilgalaikiškumas tesiekia 1–2 metus.

Siūlomos didelio atsparumo agresyviai aplinkai ir itin ilgaamžės ugniai atsparios medžiagos, savo sudėtyje turinčios chromo ir cirkonio oksido arba silicio karbido, yra labai brangios ir turi tam tikrų trūkumų. Šių medžiagų tankis yra $\geq 3000 \text{ kg/m}^3$, todėl didėja išklajai pagaminti reikalingų izoliacinių medžiagų poreikis, pasikeičia ir viso įrenginio konstrukcija bei matmenys. Pasibaigus įrenginių eksploatavimo laikotarpiui, ugniai atsparios medžiagos su chromo oksidu, keliančios pavojų ekologiniu požiūriu, turi būti utilizuojamos pavojingųjų atliekų sąvartynuose, nes jų perdirbimas yra sudėtingas procesas.

Dėl to naujų ugniai atsparių medžiagų, skirtų eksploatuoti agresyviomis sąlygomis, poreikis yra akivaizdus. Jų panaudojimo galimybės turi būti suderintos su konkrečių tipų šilumos įrenginių eksploatacijos sąlygomis ir išklajų konstrukcijų ypatumais.

Darbo aktualumas

Europoje pastaraisiais dešimtmečiais kasmet statoma tūkstančiai katilinių ir kitų energetinių įrenginių, galinčių naudoti kietąjį biokurą. Pastaruoju metu Lietuvos šilumos ūkyje taip pat gerokai padidėjo kietojo biokuro panaudojimas energetiniuose įrenginiuose. Todėl šiuo metu yra didelis kokybiškų ir ilgalaikių medžiagų, skirtų naudoti agresyviomis eksploatacijos sąlygomis, poreikis.

Šiame darbe įrenginių vidinių konstrukcijų ilgalaikiškumui padidinti kompleksiniais priedais buvo modifikuojama vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono (VCB) fazinė sudėtis ir struktūra. Tokiu būdu buvo kuriama nauja medžiaga.

Šiam tikslui pasiekti buvo panaudoti priedai: kompozicinis deflokuliantas – geresnėms mechaninėms charakteristikoms pasiekti; maltas kvarcinis smėlis – atsparumui šarminių junginių poveikiui padidinti; anglies pluoštas bei mišrus anglies ir polipropileno pluošto priedas – struktūrai modifikuoti. Darbe taip pat panaudotas klinkerinis kalcio aliuminatinis užpildas, kuris užtikrino geresnes medžiagos mechanines ir atsparumo abrazyviniam poveikiui charakteristikas.

Kompleksinių priedų ir klinkerinio kalcio aliuminatinio užpildo panaudojimas vidutinio cemento kiekio ugniai atspariame betone užtikrins ne tik daug geresnes, palyginti su tradicinėmis medžiagomis, fizikines ir mechanines savybes, bet pagerins ir kitas betono eksploatacines charakteristikas.

Tyrimų objektas

Anglies pluošto bei mišraus anglies ir polipropileno pluošto ir malto kvarcinio smėlio priedais modifikuotas vidutinio cemento kiekio ugniai atsparus betonas su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu, skirtas kietojo biokuro deginimo įrenginių išklojoms.

Darbo tikslas

Ištirti ir sukurti naują ugniai atsparią medžiagą – modifikuotos fazinės sudėties ir struktūros vidutinio cemento kiekio ugniai atsparų betoną su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu, skirtą naudoti kietojo biokuro deginimo įrenginiuose agresyviomis eksploatacijos sąlygomis, taip pat nustatyti įvairių priedų įtaką jo struktūrai ir savybėms.

Darbo uždaviniai

1. Nustatyti skirtingose aplinkos temperatūrose kietėjusio kalcio aliuminatinio cemento hidratacijos, cementinio akmens fazinės sudėties ir mikrostruktūros ypatumus, įvertinant terminio apdorojimo ir anglies pluošto priedo įtaką.
2. Nustatyti anglies pluošto bei mišraus anglies ir polipropileno pluošto priedo įtaką ugniai atsparaus rišiklio, susidedančio iš kalcio aliuminatinio cemento, dispersinių medžiagų (reaktyvusis Al_2O_3 , kalcinuotas Al_2O_3 ir maltas šamotas) bei kompozicinio deflokulianto, mikrostruktūros kitimui bei fizikinėms ir mechaninėms charakteriskoms po kaitinimo 110–800 °C temperatūrų intervale.
3. Nustatyti ugniai atsparaus betono, pagaminto su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu ir anglies pluošto priedu, fizikines ir mechanines charakteristikas, terminį patvarumą, atsparumą sprogstamajam irimui bei sprogstamojo irimo tikimybės mažinimo galimybes, papildomai su anglies pluoštu, panaudojus polipropileno pluoštą.
4. Nustatyti malto kvarcinio smėlio priedo panaudojimo galimybes vidutinio cemento kiekio ugniai atspariame betone su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu – atsparumui šarminių junginių poveikiui aukštoje temperatūroje padidinti ir jo eksploatacinėms savybėms pagerinti.

Tyrimų metodika

Disertacijoje taikomi analitiniai ir eksperimentiniai tyrimo metodai. Pagrindinės ugniai atsparaus betono savybės šiame darbe buvo nustatomos remiantis LST EN ISO 10545-3:2000, LST EN ISO 1927-5:2013, EN ISO 1893:2009, LST EN ISO 1927-6:2013, ГОСТ 20910-90:1991 ir ASTM C-704:1999 standartais. Betonų atsparumas sprogstamajam irimui buvo tiriamas pagal šiame darbe sudarytą metodiką. Betonų atsparumas šarminių junginių poveikiui įvertintas atsižvelgiant į ASTM C 454-83:2007 standarto reikalavimus. Ugniai atsparių medžiagų struktūrai vertinti buvo taikomi skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės, termografinės, porozimetrinės bei ultragarsinės analizės metodai. Rišamųjų medžiagų hidratacijos metu išsiskyrusiai šilumai įvertinti naudota diferencinė kalorimetrija.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją, buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Nustatyta anglies pluošto priedo įtaka kalcio aluminatinio cemento hidratacijai ir cementinio akmens mikrostruktūros formavimuisi. Tai naujos teorinės žinios, kurios leidžia pagrįsti anglies pluošto panaudojimą ugniai atspariuose betonuose su kalcio aluminatiniu cementu, kaip modifikuojantį jo savybes priedą.
2. Išaiškinta, kad anglies pluošto priedas padidina vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu atsparumą daugkartiniams terminiams smūgiams, o mišrus anglies ir polipropileno pluoštų priedas sumažina sprogstamojo irimo tikimybę.
3. Nustatyta, kad maltas kvarcinis smėlis, lemiantis apsauginių sluoksnių formavimąsi, padidina ugniai atsparaus betono atsparumą šarminių junginių poveikiui.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Remiantis atliktais tyrimais, buvo sukurtas vidutinio cemento kiekio ugniai atsparus betonas su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu (Lietuvos Respublikos patentas Nr. 6242), kuris gali būti naudojamas įvairių energetinių įrenginių, taip pat, naudojančių kietąjį biokurą, vidinėse konstrukcijose, pakeičiant aliumo-

silikatinis gaminius, kai jos agresyviomis eksploatacijos sąlygomis nėra ilgalai-
kės. Žinios apie atskleistą anglies pluošto ir malto kvarcinio smėlio priedų įtaką
sukurto ugniai atsparaus betono savybėms gali būti panaudotos kitų tipų ugniai
atsparių betonų sudėtimams kurti.

Ginamasis teiginys

Anglies ir polipropileno pluošto bei malto kvarcinio smėlio priedai, klinkerinis
kalcio aluminatinis užpildas lemia naujos fazinės sudėties ir struktūros susida-
rymą vidutinio cemento kiekio ugniai atspariame betone ir užtikrina atsparumą
abrazyviniam kietųjų dalelių ir cheminiam šarminių junginių poveikiui aukštoje
temperatūroje bei sprogstamajam irimui jo pirmojo kaitinimo metu.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra išspausdinti šeši moksliniai straipsniai: penki – mokslo
žurnaluose, įtrauktuose į „ISI Web of Science“ duomenų bazę, vienas – „ISI
Proceedings“ leidinyje. Paskelbtas vienas Lietuvos Respublikos patentas.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti vienuolikoje mokslinių
konferencijų Lietuvoje ir užsienyje:

- “International Conference on Refractory and Metallurgy (ICRM-2016)”,
2016 m., Rusijoje;
- “Conference on Calorimetry and Thermal Analysis”, 2015 m., Lenki-
joje;
- “Composite Structures”, 2015 m., Portugalijoje;
- “Refractory materials: manufacture, methods of testing, application”,
2013 m. ir 2015 m., Lenkijoje;
- „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2013 m., 2014 m. ir 2015 m., Vilniuje;
- “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, 2013 m.,
Vilniuje;
- “Modern Methods and Technologies for Creating and Processing of Ma-
terials”, 2013 m., Baltarusijoje;
- „Science and Technology of Building Materials: The Situation and Per-
spectives of Development“, 2013 m., Baltarusijoje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir disertacijos autorės publikacijų sąrašai ir 4 priedai.

Darbo apimtis yra 104 puslapiai, neskaitant priedų, tekste panaudotos 5 numeruotos formulės, 36 paveikslai ir 14 lentelių. Rašant disertaciją buvo remtasi 108 literatūros šaltiniais.

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju prof. dr. Jadvygai Reginai Kerienei už vertingus patarimus ir pasiūlymus.

Ugniai atsparių betonų, naudojamų kietojo biokuro ir kituose šiluminiuose įrenginiuose, mokslinių tyrimų analizė

Skyriuje analizuojami literatūros šaltiniai apie ugniai atsparių betonų panaudojimo šiluminiuose įrenginiuose, naudojančiuose įvairias alternatyviojo kuro rūšis, galimybes ir ypatumus. Nagrinėjama agresyvių eksploatacinių sąlygų įtaka kietojo biokuro deginimo įrenginiuose esančių įvairių ugniai atsparių betonų (taip pat ir su aluminatinio cemento rišikliu) savybėms ir ilgalaikiškumui. Apžvelgiamos galimybės modifikuoti ugniai atsparaus betono su aluminatiniu cementu struktūrą ir jo savybių pagerinimo būdai.

Skyriaus tematika paskelbti du autorės (su bendraautoriais) straipsniai (Boris *et al.* 2014; Boris *et al.* 2015).

1.1. Alternatyviojo kuro įtaka ugniai atsparių medžiagų ilgalaikiškumui

Ugniai atsparių medžiagų ilgalaikiškumo problema yra aktuali tokiuose šiluminuose įrenginiuose, kuriuose naudojamos alternatyviojo kuro rūšys. Tai energetiniai katilai, buitinių ir pramoninių atliekų deginimo pakuros, cemento pramonės krosnys ir kt.

Alternatyvusis kietasis kuras – tai mišrios komunalinės, pramoninės (plastikai, padangos) ir kitos įvairios degiosios atliekos, biomasė (buities, žemės ūkio, miškų ūkio atliekos ir liekanos, taip pat biologiškai skaidžios atliekos, mediena, šiaudai ir kt.). Skystajam kurui priskiriami nuotekų dumblas, įvairūs tepalai, mazutas ir kt.

Literatūros šaltinių analizė rodo, kad ugniai atsparios medžiagos dažnai suyra dėl jų mineralų cheminių reakcijų su alternatyviojo kuro degimo lakiais ir pelenuose arba degimo metu susidariusiuose šlakuose esančiais junginiais (Caprio, Wolfe 1982; Fischer *et al.* 2008; Schlegel 2008; Holscher *et al.* 2015; Schlegel *et al.* 2015). 1.1 lentelėje nurodyti alternatyviojo kuro degimo metu išsiskiriantys junginiai, kurie turi didžiausią neigiamą poveikį ugniai atsparių medžiagų ilgalaikiškumui (Alibasic *et al.* 2014).

1.1 lentelė. Alternatyviojo kuro rūšys, jo šilumingumas ir jo degimo metu išsiskiriančios lakios medžiagos, kurios turi neigiamos įtakos ugniai atsparių medžiagų ilgalaikiškumui (Alibasic *et al.* 2014)

Table 1.1. Alternative fuels, its calorific values and negative effects of emitted compounds for refractory castables durability

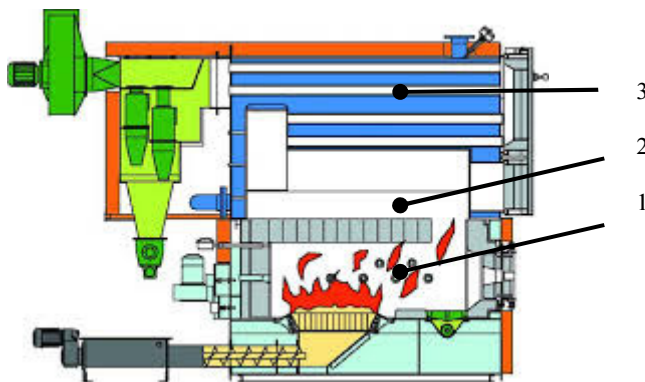
Alternatyviojo kuro rūšys	Šilumingumo vertė, kcal/kg	Degimo metu išsiskiriančios lakios medžiagos
Naftos koksas	7800–8000	Sieros junginiai
Padangos	6500–7500	Sieros junginiai, vanduo (drėgmė)
Įvairios degiosios atliekos	3500–4500	Chloro junginiai, vanduo (drėgmė)
Nuotekų dumblas	3500	Fosforo junginiai, vanduo (drėgmė)
Mediena	3800	Kalio junginiai

Lietuvoje, kaip ir visoje Europoje, labai paplito katilinės, naudojančios kietąjį biokurą (smulkintą medieną, pjuvenas, skiedras, medienos pjuvenų briketus ir granules bei kt.) (Vares *et al.* 2007: 20–23).

Dabar tokių katilinių Lietuvoje yra daugiau kaip 200, bendras jų galingumas 610 MW. Pagal ES rekomendacijas ir Nacionalinę energetikos strategiją, 2020

metais biokuro pritaikymas Lietuvos energetikoje padidės daugiau nei dvigubai (LR įstatymas Nr. XI-1375 2011).

Tokiuose šiluminiuose įrenginiuose naudojamos modernios kuro deginimo sistemos, kurių funkcija yra užtikrinti aukštą energijos konversijos efektyvumą ir atitikti tokiems įrenginiams keliamus aplinkos apsaugos standartus. Nepaisant to, kad energetiniai įrenginiai gali būti skirtingų konstrukcijų, jų veikimas grindžiamas tipine proceso tripakope schema (1.1 pav.) (Heinzen 2005).



1.1 pav. Kietojo biokuro deginimo įrenginio schema: 1 – pirminio degimo kamera su kuro tiekimo sistema; 2 – antrinio degimo kamera; 3 – išmetamųjų dujų ir šildymo sistema (Heizen 2005)

Fig. 1.1. Solid biofuel incinerator scheme: 1 – the primary combustion chamber with the fuel feeding system; 2 – the secondary combustion chamber; 3 – exhaust gas and the heating system

1.2 lentelė. Įvairių rūšių medienos pelenų cheminė sudėtis (nuo visiškai sausos medienos masės) (Jefimovas 2015)

Table 1.2. Various types of wood ash chemical composition (of total dry weight of wood)

Medienos rūšis	Pelenų kiekis, %	Pelenų cheminė sudėtis, %						
		SiO ₂	O ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅
Ažuolas	0,51	0,01	0,01	0,37	0,02	0,05	0,02	0,03
Beržas	0,26	0,01	0,01	0,15	0,02	0,03	0,02	0,02
Bukas	0,55	0,03	0,01	0,31	0,02	0,09	0,06	0,03
Pušis	0,29	0,04	0,01	0,14	0,01	0,04	0,03	0,02
Maumedis	0,25	0,01	0,01	0,07	0,02	0,04	0,07	0,03

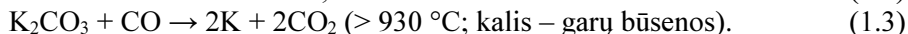
Įrenginiuose, naudojančiuose kietąjį biokūrą, priklausomai nuo deginamos medienos tipo ir rūšies, degimo metu susidaro skirtingos pelenų ir neigiamos įtakos ugniai atsparioms medžiagoms turinčių šarminių metalų (Na, K) kiekiai. 1.2 lentelėje pateikti šarminių oksidų kiekiai įvairaus tipo medienos pelenuose (Jefimovas 2015). Galima pastebėti, kad medienos pelenuose kalio yra gerokai daugiau negu natrio, be to, kalio difuzija yra greitesnė nei natrio (Silva *et al.* 2012). Todėl tiriant suirusias išklojų medžiagas kietojo biokuro deginimo įrenginiuose, po eksploatacijos korozijos produktuose buvo rasta kalio junginių (Stjernberg *et al.* 2013; Medri *et al.* 2011).

1.2. Kietojo kuro deginimo įrenginių eksploatacijos sąlygų įtaka ugniai atsparių betonų ilgalaikiškumui

Pastebėta, kad įrenginiuose, naudojančiuose kietąjį biokūrą, smarkiai padidėja terminės, mechaninės apkrovos ir cheminis poveikis įrenginių konstrukcijoms (išklojoms) ir naudojamoms ugniai atsparioms medžiagoms. Pasitaiko atvejų, kai energetiniuose įrenginiuose įvyksta staigūs išklojų suirimai jau po vieno ar dvejų eksploatacijos metų. Ugniai atsparių medžiagų suirimas vyksta dėl to, kad jas vienu metu gali veikti keletas neigiamų veiksnių: aukšta temperatūra, abrazyvinis kietųjų dalelių srautas, dujinės ir skystosios būklės lakiosios cheminės medžiagos ir iš kuro atliekų susidarantis lydalas, jo garai ir kt. Taip pat pastebėta, kad medžiagų suirimo pavojus ypač padidėja, kai, keičiant kuro rūšį, pelenuose padidėja šarminių metalų oksidų kiekis.

Šarmų poveikis esant aukštoms temperatūroms

Degimo kameroje, esant redukuojančiai aplinkai, vyksta šarminių metalų (K, Na) reakcijos su ugniai atsparia išklojos medžiaga. Pradžioje įrenginio kameroje išsiskyręs iš kuro degimo metu kalis reaguoja su CO dujomis (Pitac *et al.* 1992; Riedl *et al.* 1999):

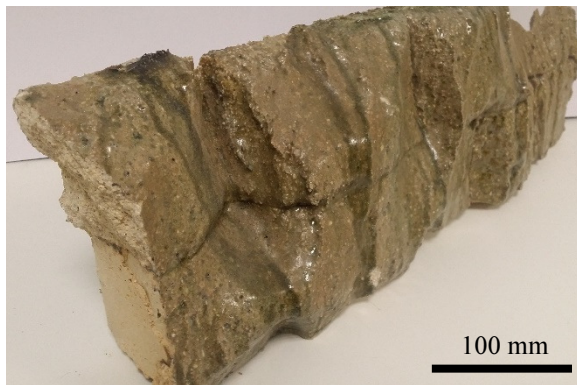
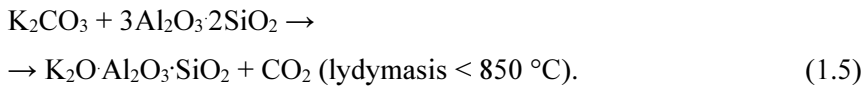
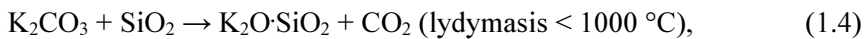


Silva *et al.* (2012) darbe nustatyta, kad kalio garai per tam tikrą laiką gali įsiskverbti į ugniai atsparią medžiagą gilyn daugiau nei 1000 mm.

Darbe (Kalpokaitė-Dičkuvienė *et al.* 2009) pažymėta, kad cheminės korozijos procesai ugniai atspariose medžiagose gali prasidėti jau nuo 600 °C temperatūros.

Yra išskiriami du skirtingi šarminių reakcijų su ugniai atspariomis medžiagomis tipai:

- Sausoje aplinkoje, kai gali susidaryti tokie junginiai: kalsilitas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), leucitas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), lauko špatų ($KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$) mineralai ir kt. (Tassot *et al.* 2003; Alibasic *et al.* 2014). Šio tipo mineralų susidarymas ugniai atsparioje medžiagoje padidina jos tūrį 15–30 %, kartais netgi iki 55 %, lyginant su pradiniu medžiagų tūriu. Tai skatina įtempių atsiradimą ugniai atsparioje medžiagoje, jos skilimą ir dėl to įvyksta vadinamasis sprogstamasis irimas dėl šarmų poveikio (Scudeller *et al.* 1990; Jensen *et al.* 2001; Ройчка, Вутнау 2010: 275–276).
- Drėgnoje aplinkoje, kai ugniai atsparios medžiagos paviršiuje formuojasi lydalas, gali įvykti šios reakcijos (Klinger *et al.* 2007):



1.2 pav. Būdingas plytų suirimas veikiant pelenų lydalui (AB „Kauno energija“)

Fig. 1.2. Typical fragmentation of brick affect of ash melt (AB “Kauno energija”)

Reikia pažymėti, kad lydalo skverbimosi į medžiagos struktūrą galimybės priklauso nuo ugniai atsparių medžiagų poringumo, efektyvių porų ir kapiliarų potencialo ir kt. (Лыков 1978). Lydalo šiluminio plėtimosi koeficientas gerokai skiriasi nuo ugniai atsparios medžiagos šiluminio plėtimosi koeficiento. Todėl

vėstant medžiagai (pvz., įrenginio stabdymo metu), skirtingos pačios medžiagos ir medžiagos zonos, prisotintos lydalo, plėtimosi skirtumai sukelia gaminio sluoksniavimąsi, trupėjimą ir suirimą (Goberis, Antonovič 2003). 1.2 paveiksle pateiktas plytų suirimo pobūdis, veikiant pelenų lydalui, būdingas ir kitiems biokuro deginimo įrenginiams.

Terminis patvarumas

Šis rodiklis rodo ugniai atsparios medžiagos gebėjimą priešintis terminiams įtempiams, atsirandantiems struktūroje dėl susidariusių temperatūros gradientų (Goberis, Antonovič 2007: 262–271). Tokie temperatūrų gradientai, kai įrenginys dažnai stabdomas (medžiaga aušta) ir paleidžiamas (medžiaga kaista), sukelia medžiagos suirimą (1.3 pav.). Degant kietajam biokurui, susidaro daug kietų kuro atliekų (pelenų, šlakų). Dėl to šiluminiai įrenginiai turi būti dažnai stabdomi jiems valyti, ir iškloja patiria daugkartinius smūgius.



1.3 pav. Keramikos gamyklos (AB „Palemono keramika“) tunelinės krosnies, naudojančios kietąjį biokurą, vagonėlio išklojos suirimas po 1 metų eksploatacijos: a – priekiniai blokai; b – šoninis blokas

Fig. 1.3. Tunnel furnace of ceramic factory (AB “Palemono keramika”) which is using solid biofuel, car lining collapse after 1 year of service:
a – front blocks; b – side block

Vokiečių specialistai (Klinger *et al.* 2007; Wohrmeyer *et al.* 2015) nurodo, kad projektuojant išklojas šiluminiais įrenginiams, naudojantiems kietąjį biokurą, būtina parinkti tokias ugniai atsparias medžiagas, kurios atlaiko ne mažiau kaip 30 terminių ciklų ir įtempius, ne mažesnius kaip 50 MPa.

Ugniai atsparių betonų terminiam patvarumui nustatyti įvairiose šalyse taikomos skirtingos metodikos (Goberis 2003), kurios skiriasi pagal tyrimams naudojamų bandinių dydžius, kaitinimo temperatūrą, bandinių aušinimo būdą (vanduo, oras, vandeniu šaldomos plokštės). Pastebėta, kad pagal parinktą metodiką gali skirtis terminio patvarumo rezultatai (Antonovič *et al.* 2011). Tokiu atveju,

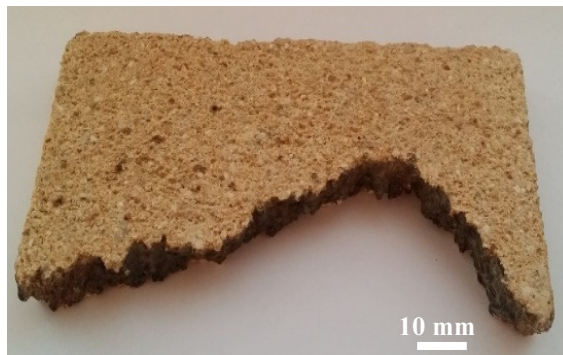
kai kyla sunkumų vertinant terminio patvarumo tyrimo rezultatus, gautus pagal vieną arba kitą metodiką, aktualu apskaičiuoti terminio patvarumo kriterijus R_4 ir R_{st} (Hasselman 1969; Kingery *et al.* 1976). Kai medžiagos suirimas vyksta esant kinetiniam įtrūkių pobūdžiui, terminiam patvarumui tinka R_4 , o esant kvazistatiniam (Рузбехани, Внук 2005) – R_{st} kriterijai (Rodriguez *et al.* 2002; Schacht 2004: 17–19).

Atsparumas abrazyviniam dilimui

Atsparumas dilimui – tai medžiagos paviršiaus savybė priešintis išoriniam mechaniniam veikimui, kai dideliu greičiu atskriejusios dalelės veikia medžiagos paviršių (Nishikawa 1984: 203–206).

Aukštu atsparumu abrazyviniam dilimui turi pasižymėti ugniai atsparios medžiagos, naudojamos chemijos ir cemento pramonės įrenginiuose, kai technologiniai produktai juose intensyviai cirkuliuoja ir veikia ugniai atsparios medžiagos paviršių. Tokių medžiagų atsparumo abrazyviniam dilimui rodiklis (nuostoliai po dilimo) siekia $5\text{--}6\text{ cm}^3$ (Hancock *et al.* 2001; Денисов *et al.* 2005; Simmat *et al.* 2007).

Kietojo biokuro deginimo įrenginiuose ugniai atsparių medžiagų atsparumas abrazyviniam dilimui aktualus, kai įrenginyje naudojama „verdančio sluoksnio“ sistema (smėlio ir kuro mišinio judėjimas) ir taip pat katilų vamzdžių apipūtimo metu, kai dideliu greičiu skrieja pelenų dalelės (1.4 pav.).



1.4 pav. Šamotinės plytos paviršius po eksploatacijos kietojo biokuro deginimo įrenginyje su apipūtimo sistema (AB „Vilniaus energija“, BKZ tipo katilas)

Fig. 1.4. Surface of fireclay brick from solid biofuel combustion after exploitation with demisting system (AB “Vilniaus energija”, BKZ type of boiler)

Atsparumas dilimui ir gniuždymo stipris koreliuoja tarpusavyje: kuo didesnis medžiagos gniuždymo stipris, tuo didesnis jo atsparumas abrazyviniam dilimui (Schacht 2004). Šiuo požiūriu ugniai atsparių medžiagų, naudojamų kietojo biokuro deginimo įrenginiuose, stiprumo charakteristikos turi būti maksimaliai aukštos.

1.3. Ugniai atsparios medžiagos, naudojamos kietojo biokuro deginimo įrenginių išklojoms gaminti

Įrenginių išklojose gali būti naudojamos tiek forminės ugniai atsparios medžiagos (plytos, blokai ir kiti gaminiai), tiek neforminės medžiagos (betonai) (Šiaučiušas, Štuopys 1998: 9–17).

Forminiai gaminiai turi tam tikrų trūkumų (Goberis, Antonovič 2007: 334–350): ilga šiluminio įrenginio išklojos įrengimo trukmė, sudėtingi remonto darbai, sudėtingas šiluminių įrenginių projektavimas iš forminių gaminių bei gamybos technologija, didesni forminių gaminių pagaminimo kaštai. Todėl forminių gaminių panaudojimas mažėja, o ugniai atsparių betonų poreikis nuolat didėja (Czechowski 2013).

Atsižvelgiant į agresyvias kietojo biokuro deginimo įrenginių eksploatacijos sąlygas, ugniai atsparių medžiagų gamintojai siūlo tokias specifines medžiagas: šamotines su mažu geležies oksido kiekiu, turinčias silicio karbido (SiC); mulitines, badeleitokorundines (su cirkonio dioksidu), andaluzitines ir chromoaluminatines (Klinger *et al.* 2007). Nurodoma, kad ugniai atsparūs betonai, tinkantys naudoti kietojo biokuro deginimo įrenginiuose, yra tankūs ($> 2200 \text{ kg/m}^3$), jų gniuždymo stipris ne mažesnis kaip 50 MPa, terminis patvarumas > 30 ciklų (pagal DIN 51068-1:1976 standartą).

Mokslininkų (Szczerba *et al.* 2005; Dominguez *et al.* 2010) atlikti tyrimai parodė, kad betonai su SiC užpildu daug geriau pasipriešina šarminių junginių poveikiui negu su aliumosilikatiniu užpildu (šamoto ar mulito). Tačiau oksidaciniame aplinkoje, esant $> 900 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, panaudotas betonuose SiC užpildas gali oksiduotis, dėl to susidaro SiO_2 ir didėja mineralų tūris. Reakcija vyksta pagal šią schemą (Vadasz *et al.* 2009):



Atvirkštinė reakcija betone su SiC gali įvykti redukuojančioje aplinkoje (Klinger *et al.* 2007):



Todėl dėl mineraloginių kitimų struktūrinių elementų ugniai atsparioje medžiagoje su SiC stipris kritiškai sumažėja.

Taip pat reikia pažymėti, kad rekomenduojami betonai su mulito, cirkonio, chromo ir korundo užpildais gerokai brangesni (Resende *et al.* 2001) negu su šamoto ar andaluzito užpildais (Klinger *et al.* 2007). Šios medžiagos yra labai tankios ($\geq 3000 \text{ kg/m}^3$), jų šilumos laidumo koeficientas yra didelis ir siekia $1,6\text{--}2,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, todėl gaminant iškloją, didėja izoliacinių medžiagų poreikis, pasikeičia ir viso įrenginio konstrukcija bei matmenys (Шишков 1978). Pasibaigus įrenginių išklojos eksploatavimo laikotarpiui, ugniai atsparios medžiagos su chromo oksidu (Bennet *et al.* 2001) turi būti utilizuojamos pavojingųjų atliekų sąvartynuose, nes jų perdirbimas yra sudėtingas procesas (Simon *et al.* 2003; Maruyama *et al.* 2011).

Kalcio aluminatiniai užpildai, taip pat ir klinkerinis, praktiškai nenaudojami ugniai atspariuose betonuose. Rusijos bendrovė „Aliter-Aksi“ siūlo tokio tipo betoną (Alit-40K markės), kuris pasižymi labai aukštu atsparumo abrazyviniam dilimui rodikliu (5 cm^3), jo šilumos laidumo koeficientas siekia $1,3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, naftos perdirbimo gamyklų įrenginių išklojoms (Денисов *et al.* 2005). Fischer *et al.* (2008) tyrė specialiai pagamintą užpildą – hibonitą (CA_6). Tyrimai parodė, kad šis užpildas 1100°C temperatūroje nėra atsparus tokių šarminių junginių mišiniams: $\text{K}_2\text{SO}_4\text{:K}_2\text{CO}_3$ (1:1); $\text{K}_2\text{SO}_4\text{:K}_2\text{CO}_3\text{:KCl}$ (1:1:1) ir $\text{K}_2\text{SO}_4\text{:K}_2\text{CO}_3\text{:KCl:CaSO}_4$ (1:1:1:1). Nustatyta (Holscher *et al.* 2011), kad dėl K_2O poveikio hibonito bandinio išsiplėtimas po kaitinimo 1100°C temperatūroje siekia $\sim 15\%$. Šiame darbe mokslininkai taip pat nurodo, kad kitų kalcio aluminatų (CA , C_3A , CA_2) bandinių išsiplėtimas yra daug mažesnis ir neviršija 3% .

Dėl ekonominių priežasčių kietojo biokuro deginimo įrenginių išklojose iki šiol plačiausiai naudojami betonai su tokiais aliumosilikatiniais užpildais kaip šamotas ir andaluzitas (Кашеев *et al.* 2007: 560–565). Nurodoma (Рочка, Бытняй 2010: 59), kad kuo didesnis SiO_2 kiekis šiose medžiagose, tuo didesnis jų atsparumas šarminių junginių skilimo produktų poveikiui. Darbe (Alibasic *et al.* 2014) atlikti tyrimai rodo, kad norint padidinti aliumosilikatinių betonų atsparumą šarminių junginių poveikiui, jų sudėtyje turi būti laisvo ir reaktyvaus SiO_2 (pvz., kvarcinis smėlis).

Prieš tai minėtų darbų tyrimų rezultatai rodo, kad SiO_2 priedas gali būti panaudotas ir betono su kalcio aluminatiniu užpildu siekiant padidinti atsparumą šarminių junginių poveikiui. Tačiau ši priemonė turi būti atsargiai naudojama, parenkant ugniai atsparaus betono sudėtį. Žinoma, kad aukštose temperatūrose vyksta kvarco polimorfiniai kitimai su mineralo tūrio didėjimu: 573°C temperatūroje, $\beta \leftrightarrow \alpha$ –kvarcas, $0,8\text{--}1,3\%$; 1250°C temperatūroje α –kvarcas $\rightarrow \alpha$ –kristobalitas, $17,4\%$ (Brunk 2001; Goswami *et al.* 2015). Todėl, naudojant kvarco priedą, jo kiekis turi būti parinktas atsižvelgiant į betono savy-

bes, kurios gali būti neigiamai paveiktos SiO_2 polimorfinių kitimų: terminį patvarumą, stiprumo savybes 800–1300 °C temperatūrų intervale.

1.4. Įvairių priedų įtaka kalcio aluminatinio cemento hidratacijai ir ugniai atsparių betonų savybėms

Ugniai atspariems betonams pagaminti dažniausiai naudojami kalcio aluminatiniai cementai.

Pagal kalcio aluminatinio cemento kiekį ugniai atsparūs betonai skirstomi į šias grupes: tradiciniai (TB, cemento kiekis siekia 15–30 %), vidutinio (VCB, 8–15 %), mažo (MCB, 4–8 %) ir labai mažo (LMCB, 1–3 %) cemento kiekio ugniai atsparūs betonai (Wohrmeyer, Parr 2008). VCB, MCB ir LMCB tipo betonuose, palyginti su tradiciniais, naudojami specialūs ultradispersiniai priedai (SiO_2 mikrodulkės, reaktyvusis Al_2O_3 ir kt.) ir įvairūs deflokuliantai (plastikliai).

Modernių MCB arba LMCB ugniai atsparių betonų, kurių sudėtyje ypač mažas cemento kiekis, gamybos proceso metu dažnai kyla įvairių technologinių sunkumų. Tai problemos dėl betono mišinio „gyvybiškumo“ praradimo, nes minėti betonai yra jautrūs aplinkos temperatūros pokyčiams gamybos metu, vandens kiekiui ir kokybei, maišymo parametrams ir kitiems veiksniams (Parr *et al.* 1997). Pavyzdžiui, vandens kiekio padidinimas 2 % MCB ir LMCB tipo betone su šamoto užpildu sumažino šių betonų gniuždymo stiprį po džiovinimo 110 °C ir degimo 1100 °C temperatūrose nuo 80 MPa ir 90 MPa iki 60 MPa ir 20 MPa, atitinkamai (Parr *et al.* 1997). Vidutinio cemento kiekio ugniai atsparūs betonai, kurių eksploatacijos savybės yra daug geresnės negu tradicinių betonų, nėra tokie „jautrūs“ pagaminimo sąlygoms, yra patrauklūs naudoti įvairių šiluminių įrenginių išklojose.

Vidutinio cemento kiekio betonų savybių gerinimas sietinas su aktyviųjų priedų, turinčių įtakos kalcio aluminatinio cemento hidratacijai ir medžiagos struktūros formavimuisi aukštoje temperatūroje, naudojimu.

Kalcio aluminatiniai cementai (AC) klasifikuojami pagal Al_2O_3 kiekį ir gali būti suskirstyti į tris grupes: ~40 % turinčius Al_2O_3 , ~50 % ir ~70 % (Parr *et al.* 2005).

Visų AC pagrindinė fazė yra monokalcio aluminatas (CA). Cementuose su nedideliu Al_2O_3 kiekiu (37–54 %) yra dar ir nemažas kiekis gelenito (C_2AS), kuris praktiškai nesihidratuoja (Parr *et al.* 2005). Didelį Al_2O_3 kiekį turinčiuose cementuose, kartu su CA, dar yra CA_2 (grositas), CA_6 (hibonitas), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ir C_{12}A_7 (majenitas) (Gosselin 2009).

Skirtingai nei portlandcemenčio, kurio kietėjimo metu susidariusių mineralų rūšys nepriklauso nuo hidratacijos proceso trukmės ir temperatūros, AC tešloje hidratacijos metu susidaro įvairių kristalinių ir amorfinių hidratų, priklausomai

nuo kietėjimo trukmės ir aplinkos temperatūros (Chotard *et al.* 2003; Nilfroushan, Talebian 2007a, b).

Kalcio aliuminatinio cemento pagrindiniai hidratacijos produktai reakcijoje su vandeniu yra: CAH_{10} kristalohidratas ($< 21\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_2AH_8 kristalohidratas ir amorfinis AH_3 ($21\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_3AH_6 kristalohidratas ir amorfinis AH_3 ($> 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Majumdar *et al.* 2001). CAH_{10} ir C_2AH_8 yra metastabilūs ir, priklausomai nuo temperatūros ir kitų veiksnių, virsta C_3AH_6 ir AH_3 . Aliuminatinio cemento hidratacijos metu vyksta gana didelis šilumos išsiskyrimas ($325\text{--}400\text{ kJ/kg}$) (Taylor 1990).

1.3 lentelėje pateiktos kristalohidratų charakteristikos (Gosselin 2009).

1.3 lentelė. Kalcio aliuminatinio cemento kristalohidratų charakteristikos

Table 1.3. The characteristics of the crystalline calcium aluminate cement hydrates

Kristalohidratas	Cheminė sudėtis, %			Forma	Tankis, kg/m^3
	CaO	Al_2O_3	H_2O		
CAH_{10}	16,6	30,1	53,3	heksagonalinė prizmė	1720
C_2AH_8	31,3	28,4	40,3	plokštelės	1950
C_3AH_6	44,4	27,0	28,6	kubinė	2520
AH_3	–	65,4	34,8	monoklininė prizmė	2420

AC kaitinimo metu iš jo pašalinama laisvasis bei fizikiniais ir cheminiais ryšiais struktūroje sujungtas vanduo. Nurodoma (George *et al.* 1994; Wohrmeyer 1999), kad kaitinant cementinį akmenį, dehidratacija vyksta pagal tokią schemą:



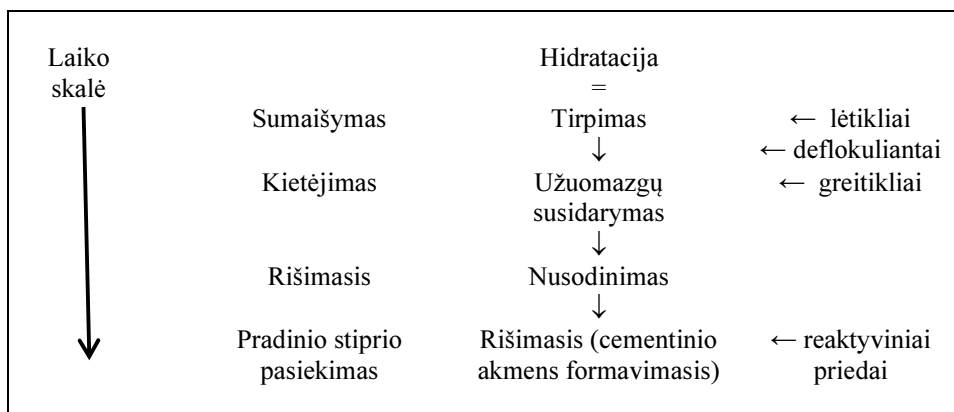
Darbuose (Кравченко 1961; Gosselin 2009) nurodoma, kad pirmiausia $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje dehidratuoja silpnai surištas vanduo iš amorfinio AH_3 gelio, CAH_{10} dehidratuoja iki $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros. Apie $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – C_2AH_8 , o $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje dehidratuoja gipsitas (AH_3), $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje vyksta C_3AH_6 kristalohidrato skilimas.

Cardoso *et al.* (2004) darbe pateikiamos tokios dehidratacijos temperatūros: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – gelinis AH_3 , $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ – CAH_{10} , $170\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrų intervale C_2AH_8 , $210\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – AH_3 (gipsitas), $240\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$ – C_3AH_6 .

Darbuose (Nishikawa 1984; Ukrainczyk *et al.* 2007) pažymima, kad 110–130 °C temperatūros intervale dehidratuojasi CAH_{10} . Ukrainczyk *et al.* (2007) pažymi, kad C_2AH_8 dehidratuoja 110 °C, 175 °C ir 290 °C temperatūrose, AH_3 – 210–300 °C, o C_3AH_6 – 310–330 °C.

Po dehidratacijos 500–800 °C temperatūroje susidaro C_{12}A_7 , kuris po kaitinimo 1000 °C temperatūroje virsta CA , CA_2 (Taylor 1997; Martinovic *et al.* 2012). Reikia pažymėti, kad nepavyko rasti literatūros šaltinių, kuriuose būtų nagrinėjami kristalohidratų morfologiniai kitimai aukštose temperatūrose.

AC akmens struktūra ir savybės, priklausančios nuo hidratacijos parametrų, bei jų kitimas, veikiant aukštoms temperatūroms, kartais turi reikšmingos įtakos ugniai atsparių betonų savybėms. Parenkant ugniai atspariam betonui įvairius aktyviuosius priedus, stengiamasi atitinkamai reguliuoti betono pradinės ir eksploatacines savybes, atsižvelgiant į AC hidratacijos ypatumus. Įvairūs priedai gali lėtinti arba greitinti cemento hidrataciją. Tai turi įtakos cemento teslos (arba betono) klojumui, rišimosi ir pradinio stiprio charakteristikoms (Bier, Parr 1996). 1.5 paveiksle pateiktoje schemoje parodyta įvairių tipų priedų įtaka cemento hidratacijos etapams.



1.5 pav. Įvairių tipų priedų įtaka cemento hidratacijos etapams

Fig. 1.5. Influence of different kinds of the additives on cement hydration

Deflokuliantai, kurie naudojami ugniai atspariuose betonuose siekiant pagerinti jų reologines savybes, sumažina vandens kiekį (Evangelista *et al.* 2002; Denisov *et al.* 2008; Otrój *et al.* 2009), ir turi įtakos cemento hidratacijai (Pundiene *et al.* 2005; Seyerl 2008). Tai gali atsiliepti medžiagos struktūros formavimuisi kietėjimo metu ir veikiant aukštai temperatūrai.

Buvo nustatyta, kad skirtingo tipo deflokuliantai skirtingai veikia vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su mulito užpildu struktūros formavimąsi kietėjimo metu (Antonovič *et al.* 2010). Kai naudojamas natrio tripolifosfato (NT) deflokuliantas, pastebimos dvi struktūros formavimosi pakopos: pirmoji, kai ultragarso impulso greitis kietėjančiame betone siekia apie 2400–3300 m/s, antroji – 4600–5000 m/s. Naudojant polikarboksilato esterį (FS) (naujos kartos deflokuliantą), pastebimos jau trys pakopos: pirmoji, kai ultragarso impulso greitis ~1000 m/s, antroji – 2500–3000 m/s ir trečioji – ~5000 m/s. Naudojant kompozicinį deflokuliantą (polikarboksilato esteris + natrio tripolifosfatas), išlieka trys struktūros formavimosi pakopos, tačiau antrosios pakopos metu ultragarso impulso greitis viršija 3500 m/s. Struktūros formavimosi ypatumai turi stiprų poveikį mechaninėms betono savybėms apdorojus jį > 100 °C temperatūroje. Nustatyta, kad betono su kompoziciniu deflokuliantu gniuždymo stipris po kietėjimo yra 58–65 MPa ir nedaug skiriasi nuo betono su natrio tripolifosfato arba polikarboksilato esterio priedu gniuždymo stiprio (~55 MPa), tačiau po džiovinimo 110 °C ir degimo 800–1000 °C temperatūroje betono su kompoziciniu deflokuliantu gniuždymo stipris iki 2 kartų didesnis (110–165 MPa) nei betono tik su natrio tripolifosfatu arba su polikarboksilato esteriu (70–90 MPa). Tyrimai rodo (Antonovič *et al.* 2010), kad apdoroto 100 °C temperatūroje betono su natrio tripolifosfato arba polikarboksilato esterio priedu cementinėje matricoje formuojasi apie 300–350 nm dydžio kristalohidratai. Betono su kompoziciniu deflokuliantu struktūra tankesnė, joje formuojasi 50–200 nm dydžio dalelės. Tačiau reikia pastebėti, kad betono su kompoziciniu deflokuliantu susitraukimas eksploatacinėse temperatūrose gana didelis ir siekia 0,72 % (leidžiama ne daugiau nei 1 %) (Pundienė *et al.* 2010).

Vienas iš aktyviųjų priedų yra SiO₂ mikrodulkės (Wohrmeyer *et al.* 1999; Moehmel, Gessner 2001; Myhre 2005). Lyginant su gryno AC hidratacijos produktais, SiO₂ mikrodulkių priedas papildomai skatina C₂ASH₈ mineralo susidarymą (Garcia Calvo *et al.* 2013; Demidova-Buizininė 2014).

Reaktyviojo ir kalcinuoto aliuminio oksido priedai plačiai naudojami ugniai atspariuose betonuose su deflokuliantais jų sudėčiai ir savybėms modifikuoti. Reaktyvusis aliuminio oksidas naudojamas betono mechaninėms ir reologinėms savybėms pagerinti (Шнабель *et al.* 2015). Kalcinuotas aliuminio oksidas – betono cheminei sudėčiai reguliuoti ir rišiklio mechaninėms savybėms gerinti (Schacht 2004: 260–263). Aukštose temperatūrose ultradispersinio aliuminio oksido priedai dalyvauja reakcijoje su SiO₂ mikrodulkėmis, susidaro mulitas (Myhre 1997). Šio mineralo susidarymas papildomai padidina betono mechanines savybes aukštose temperatūrose, jo atsparumą abrazyviniam dalelių poveikiui bei terminį patvarumą.

Metakaolino priedas taip pat gali būti panaudotas ugniai atspariame betone. Nustatyta, kad vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su šamoto už-

pildais gniuždymo stipris eksploatacinėje 1000–1200 °C temperatūroje iki 10 % didesnis negu betono be šio priedo (Stonys *et al.* 2013).

Darbe (Aleksnevičius, Antonovič 2009) nustatyta, kad ceolitinę struktūrą turintis priedas taip pat daro reikšmingą įtaką aluminatinio cemento hidratacijai: 20–40 % padidėja šilumos išsiskyrimas; apie 2 kartus pagreitėja kristalizacijos procesas, pasikeičia susidariusių CAH_{10} ir C_2AH_8 kristalinių hidratų santykis. Darbe (Aleksnevičius 2010) gauti tokie vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su šamoto užpildais pranašumai lyginant su betonu be ceolitinio priedo: 6 val. greitesnis betono kietėjimas; iki 40 % didesnis gniuždymo stipris po 3 parų kietėjimo; iki 20 % didesnis gniuždymo stipris eksploatacinėje 1200 °C temperatūroje, didesnis terminis patvarumas.

1.5. Įvairių pluoštų panaudojimas ugniai atspariuose betonuose

Ugniai atspariuose betonuose dažniausiai naudojami plieniniai ir organiniai polimeriniai pluoštai. Plieninis pluoštas didina betono mechanines savybes (Wojśa *et al.* 2004; Ройчка, Бутна 2010: 186–187) ir jo terminį patvarumą, nes džiovinimo metu stabdo įtrūkių plėtimąsi (Peret *et al.* 2010). Plieninių pluoštų maksimali panaudojimo temperatūra iki 1200 °C.

Ugniai atspariame betone taip pat buvo bandoma panaudoti keraminius pluoštus, naudojamus izoliacinių ugniai atsparių medžiagų gamyboje (Samadi, Golestani 2003; Ройчка, Бутна 2010: 187–188; Luz *et al.* 2015: 373–399) ir aliumosilikato pluoštus, pagamintus plazminiu metodu (Kalpokaitė-Dičkuvienė *et al.* 2009). Tačiau jokio ryškaus efekto negauta. Tikėtina, kad aukštos temperatūros tokie pluoštai reaguoja su kai kuriais betono komponentais ir tampa neatskiriama medžiagos dalimi.

Polimeriniai pluoštai (polipropileno, poliamido ir kt.) tankiuose ir deflokuliuojamuose betonuose būtini tam, kad jų džiovinimo ir pirmo kaitinimo metu lengviau pasišalintų vandens garai (Innocentini *et al.* 2002; Peret *et al.* 2003; Luz *et al.* 2015: 373–393). Kitu atveju, priklausomai nuo betono kaitinimo greičio, dėl laisvo ir hidratinio vandens pasišalinimo betone gali susidaryti kritinis vandens garų slėgis ir betonas gali sprogti, t. y. gali įvykti jo sprogstamasis irimas (angl. *explosive spalling*) (Innocentini *et al.* 2003a; Innocentini *et al.* 2003b). Polimeriniai pluoštai susitraukia ir išsilydo jau esant ~150 °C temperatūrai. Todėl vandens garai lengvai pasišalina iš betono per struktūroje susiformavusią mikrokanalų sistemą.

Anglies pluošto (AP) priedas plačiai naudojamas įprastinio betono, taikomo civilinėje statyboje, dispersiniam armavimui, siekiant pagerinti jo fizikines ir mechanines savybes ir išvengti įtrūkių formavimosi. Houssman *et al.* (1991)

nustatė, kad AP priedas (iki 2 %) padidino cementinio kompozito lenkimo stiprį 48 %, lyginant su nearmuota medžiaga. Chung (2000) nurodo, kad cementiniuose kompozituose, kurių sudėtyje yra trumpo AP priedo, didėja ne tik mechaninės charakteristikos, bet taip pat sumažėja susitraukimas ir šilumos laidumas, didėja elektros laidumas bei atsparumas korozijai.

Wang *et al.* (2008) pažymi, kad sukibimas tarp AP ir cementinės matricos yra labai svarbus, siekiant veiksmingo pluošto poveikio. Tai svarbu norint padidinti medžiagos stiprumo charakteristikas ir sumažinti susitraukimą. Rentgenografinių tyrimų rezultatai rodo (Garces *et al.* 2005), kad portlandcemenčio tešlose tarp AP ir cemento kristalinių hidratų reakcijos nevyksta. Siekiant padidinti sąryšį tarp cementinės matricos ir AP, pluoštas papildomai apdirbamas arba naudojami latekso ir metilceliulozės priedai (Fu *et al.* 1996). Tokio apdorojimo rezultatas – aktyvių cheminių ryšių susidarymas pluošto paviršiuje.

Susidomėjimą kelia tyrimų rezultatai, gauti panaudojant mechaniškai aktyvotą AP autoklaviniame betone (Laukaitis *et al.* 2012). Darbe panaudotas maltas AP. Maltas AP susidariusių jo dalelių paviršiai yra aktyvuoti ir veikia kaip kristalizacijos centrai. Dėl to padidėja naujų kristališkumas, gerėja autoklavinio betono mechaninės savybės.

Garces *et al.* (2012) tyrė AP priedo įtaką AC akmens savybėms ir nustatė, kad jis padidina medžiagos mechanines charakteristikas. Tai rodo, kad AP priedas gali turėti įtakos AC hidratacijai ir sukietėjusio cementinio akmens mikrostruktūrai. Kitas aspektas, kuris turi būti patikrintas, mikrokanalai, kurie susiformuoja išdegus ~450 °C temperatūroje AP, bei jų vaidmuo vandens pašalinimo procesui betono pirmojo kaitinimo metu.

1.6. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Įrenginiuose, kuriuose naudojamas kietasis biokuras, ugniai atsparių aliumosilikatinių medžiagų ilgalaikiškumas tam tikromis sąlygomis tesiekia 1–2 metus. Literatūros analizė ir įvairių įrenginių išklojų eksploatacijos stebėjimai rodo, kad ugniai atsparių medžiagų trumpo ilgalaikiškumo priežastis yra kompleksinis neigiamų faktorių poveikis: aukšta temperatūra, agresyvus šarminių junginių cheminis veikimas, abrazyvinis kietųjų dalelių poveikis, daugkartiniai terminiai smūgiai ir mechaninės apkrovos. Tankių ugniai atsparių betonų pirmojo kaitinimo metu atsiranda jų sprogstamojo irimo tikimybė.
2. Norint padidinti nebrangių (taip pat aliumosilikatinių) ugniai atsparių betonų, skirtų naudoti biokuro deginimo įrenginiuose agresyviomis

eksploatacijos sąlygomis, ilgalaikiškumą, turi būti: pagerintas jų stiprumas, terminis patvarumas, atsparumas šarminių junginių poveikiui ir atsparumas abrazyviniam dilimui, naudojami priedai sprogstamojo irimo tikimybei sumažinti. Todėl gali būti taikomos šios priemonės: cemento kiekio mažinimas (VCB tipo betono sudėties kūrimas); kompozicinio deflokulianto, įvairių efektyvių priedų (aliuminio ir silicio oksidų pagrindu), atsparių abrazyviniam dilimui priedų, pluoštinių medžiagų bei priedų, didinančių atsparumą šarminių junginių poveikiui, naudojimas betono sudėtyje.

3. Ugniai atsparių betonų eksploatacinės savybės priklauso nuo kietėjimo metu susidariusios medžiagos struktūros ir jos kitimų terminio apdorojimo metu. Literatūros šaltinių analizė rodo, kad tam turi įtakos aluminatinio cemento hidratacijos eiga, susidarę kristalohidratai, priklausantys nuo kietinimo temperatūros, dehidratacija ir cemento mineralų persikristalizavimo ypatumai. Todėl svarbu patikslinti cementinio akmens mikrostruktūros ir fazinės sudėties susidarymo bei jų kitimo kaitinimo metu literatūros duomenis.
4. Anglies pluoštas lig šiol nebuvo naudojamas ugniai atspariuose betonuose. Literatūros šaltinių analizė rodo, kad jis gali turėti įtakos kalčio aluminatinio cemento hidratacijai. Todėl tikslinga atlikti anglies pluošto priedo panaudojimo ugniai atspariame betone galimybių tyrimus, įvertinant jo įtaką cemento hidratacijai, mikrostruktūrai bei cemento pagrindu pagaminto rišiklio savybėms. Taip pat tikslinga atlikti $\sim 450^\circ\text{C}$ temperatūroje suyrančio anglies pluošto ir $\sim 150^\circ\text{C}$ temperatūroje – polipropileno pluošto priedo panaudojimą sprogstamojo irimo tikimybei sumažinti tyrimus, įvertinant mikrokanalų susidarymo cementiniame rišiklyje pluoštų išdegimo ypatumus.
5. Klinkerinis kalcio aluminatinis užpildas praktiškai nenaudojamas ugniai atspariuose betonuose. Nurodoma, kad šis užpildas nėra atsparus šarminių junginių poveikiui. Literatūros analizė rodo, kad jo panaudojimas betone gali užtikrinti pastarojo atsparumą abrazyviniam dilimui. Šio betono atsparumui šarminių junginių poveikiui padidinti gali būti naudojamas SiO_2 priedas (pvz., kvarcinis smėlis).

Atsižvelgiant į literatūros analizės išvadas, darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti tokie šio darbo uždaviniai:

1. Nustatyti skirtingose aplinkos temperatūrose kietėjusio kalcio aluminatinio cemento hidratacijos, cementinio akmens fazinės sudėties

ir mikrostruktūros ypatumus, įvertinant terminio apdorojimo ir anglies pluošto priedo įtaką.

2. Nustatyti anglies pluošto priedo įtaką ugniai atsparaus rišiklio, susidedančio iš kalcio aliuminatinio cemento, dispersinių medžiagų (reaktyvusis Al_2O_3 , kalcinuotas Al_2O_3 ir maltas šamotas) bei kompozicinio deflokulianto, mikrostruktūros kitimui bei fizikinėms ir mechaninėms charakteriskoms po kaitinimo 110–800 °C temperatūrų intervale.
3. Nustatyti ugniai atsparaus betono, pagaminto su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu ir anglies pluošto priedu, fizikines ir mechanines charakteristikas, terminį patvarumą, atsparumą sprogstamajam irimui bei sprogstamojo irimo tikimybės mažinimo galimybes, papildomai su anglies pluoštu panaudojus polipropileno pluoštą.
4. Nustatyti malto kvarcinio smėlio priedo panaudojimo galimybes vidutinio cemento kiekio ugniai atspariame betone su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu atsparumui šarmų poveikiui aukštoje temperatūroje padidinti ir jo eksploatacinėms savybėms pagerinti.

Naudotos medžiagos ir ugniai atsparių betonų tyrimo metodai

Skyriuje aprašomos darbe naudotos medžiagos ir jų savybės bei taikyti tyrimo metodai.

Skyriaus medžiaga paskelbta dviejuose autorės (su bendraautoriais) straipsniuose (Antonovič *et al.* 2013; Boris *et al.* 2014).

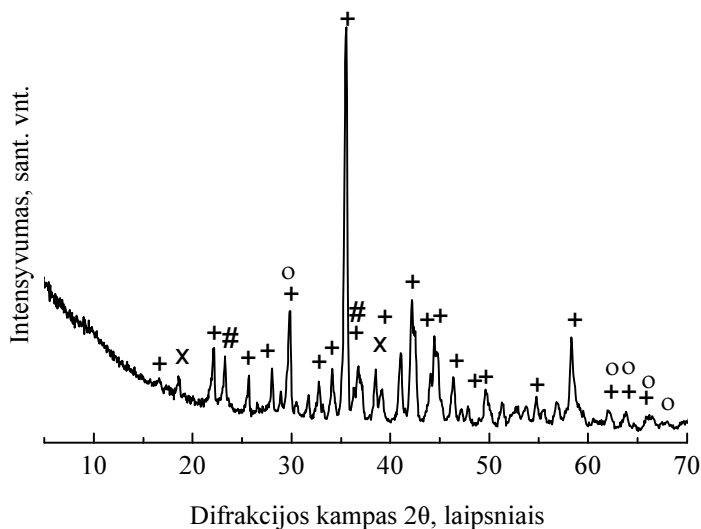
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Ugniai atsparaus rišiklio komponentai

Kalcio aliuminatinis cementas (AC) – „Gorkal 70“ markės, pagamintas įmonėje „Górka Cement“ (Lenkija). Cheminė sudėtis (masės %): Al_2O_3 – 71,0; CaO – 28,0; SiO_2 – 0,5; Fe_2O_3 – 0,4. Pagrindiniai mineralai: CA ir CA_2 , papildomos fazės C_{12}A_7 ir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Atsparumas ugniai $>1630^\circ\text{C}$; $S_{\text{pav.}} = 450 \text{ m}^2/\text{kg}$. 2.1 paveiksle pateikta šio cemento rentgenograma, kuri parodo jo fazinę sudėtį.

SiO_2 mikrodulkės (SM) – „RW–Fuller“ markės, pagamintos įmonėje „RW Silicium GmbH“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): SiO_2 – 96,06;

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,20$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,05$; $\text{C} - 0,60$; $\text{CaO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,40$; $\text{K}_2\text{O} - 1,20$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,10$; $\text{SO}_3 - 0,35$.



2.1 pav. Kalcio aluminatinio cemento rentgenograma:

+ – CA; # – CA₂; o – Al₂O₃; x – C₁₂A₇

Fig. 2.1. The X-ray diffraction pattern of calcium aluminate cement:

+ – CA; # – CA₂; o – Al₂O₃; x – C₁₂A₇

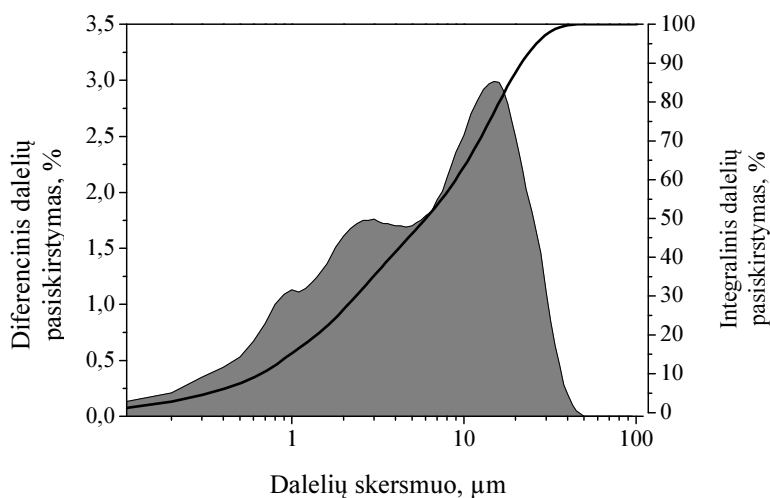
Reaktyvusis aliuminio oksidas (RA) – CTC 20 markės, pagamintas įmonėje „Almatis“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 99,70$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,12$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,03$; $\text{SiO}_2 - 0,03$; $\text{CaO} - 0,02$. $S_{\text{pav.}} = 2100 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Kalcinuotas aliuminio oksidas (KA) – CT 19 markės, pagamintas įmonėje „Almatis“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 99,80$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,08$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,02$; $\text{SiO}_2 - 0,01$; $\text{CaO} - 0,03$. $S_{\text{pav.}} = 400 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Maltas šamotas (MŠ) paruoštas iš BOS 145 markės šamoto (įmonė „Tabex-Ozmo“, Lenkija), malant 1 valandą rutuliniame malūne ir persijojant per sietą, kurio akučių dydis 0,14 mm. Al_2O_3 (masės %) – 38,0. $S_{\text{pav.}} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Maltas kvarcinis smėlis (MKS) – pagamintas įmonėje AB „Anykščių kvarcas“ (Lietuva). Cheminė sudėtis (masės %): $\text{SiO}_2 - 99,20$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,05$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,60$; $\text{TiO}_2 - 0,10$. $S_{\text{pav.}} = 490 \text{ m}^2/\text{kg}$, granulimetrinė sudėtis pateikta 2.2 paveiksle.

Vanduo – cemento tešloms ir rišiklio kompozicijoms gaminti buvo naudojamas distiliuotas, betonui paruošti – geriamasis.



2.2 pav. Malto kvarcinio smėlio granulimetrinė sudėtis
Fig. 2.2. The granulometric composition of a ground quartz sand

Cheminiai priedai

Castament FS20 (FS20) – polikarboksilatinių esterių (PCE) pagrindo deflokuliantas, pagamintas įmonėje „BASF Construction Solutions GmbH“ (Vokietija).

Natrio tripolifosfatas (techninis) (NT) – bevandenis $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Deflokuliantų pH ir elektros laidumas pateiktas 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Naudojamų deflokuliantų pH ir elektros laidumo rodikliai tirpale (distiliuoto vandens ir deflokulianto santykis 100:0,1)

Table 2.1. Deflocculant pH and electrical conductivity parameters in liquid media (distilled water and deflocculant ratio 100:0.1)

Pavadinimas	pH	Elektros laidumas, μS
FS-20	4,6	260
NT	9,3	1100

Pluoštiniai priedai

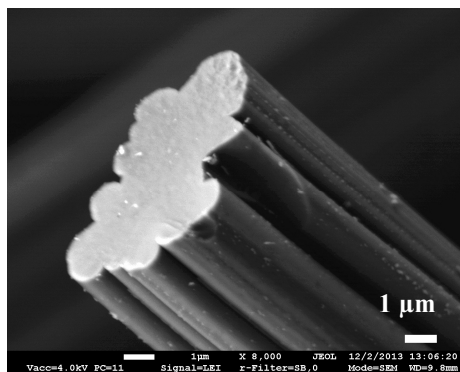
Anglies pluoštas (AP) – BMH-4 markės (Rusija). C – 99,99 (masės %), pluošto morfologija pateikta 2.3 paveiksle (a), o pagrindinės charakteristikos – 2.2 lentelėje.

Polipropileno pluoštas (PP) – morfologija pateikta 2.3 paveiksle (b), pagrindinės charakteristikos – 2.2 lentelėje (Sika.com 2007).

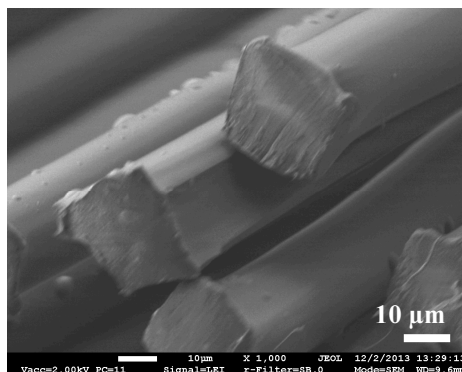
2.2 lentelė. Anglies pluošto ir polipropileno pluošto techninės charakteristikos

Table 2.2. Technical characteristics of carbon fiber and polypropylene fiber

Pluoštas	Ilgis, mm	Sker-smuo, μm	Tankis, kg/m^3	Tempimo stipris, MPa	Jungo modulis, GPa	Panaudojimo temperatūra (ore), $^{\circ}\text{C}$
Anglies	5 ± 1	6 ± 1	1710	500–1200	40–100	≤ 450
Poli-propileno	6 ± 1	20 ± 1	910	300–400	6–9	≤ 150



a)



b)

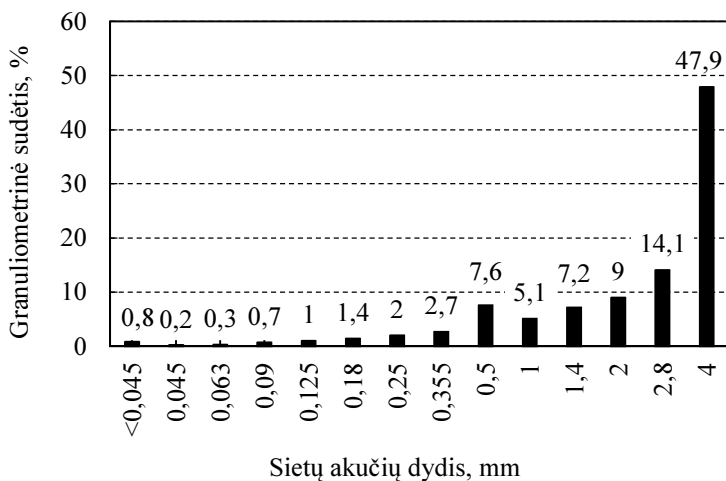
2.3 pav. Darbe naudotų pluoštų mikroskopinės nuotraukos:

a – anglies pluoštas; b – polipropileno pluoštas

Fig. 2.3. Micrographs of the fibers used in work: a – carbon fiber; b – polypropylene fiber

Užpildas

Klinkerinis kalcio aluminatinis užpildas (KU) – pagamintas iš klinkerio, naudojamo kalcio aluminatinio cemento „Gorkal 50“ gamyboje, įmonėje „Górka Cement“ (Lenkija). Cheminė sudėtis (masės %): Al_2O_3 – 50,0; CaO – 37,0; SiO_2 – 4,0; Fe_2O_3 – 9,0. Pagrindinis mineralas: CA, papildomos fazės CA_2 , C_4AF , C_{12}A_7 ir C_2AS . Užpildo poringumas – 5 %, granulimetrinė sudėtis pateikta 2.4 paveiksle.



2.4 pav. Klinkerinio kalcio aluminatinio užpildo granulimetrinė sudėtis

Fig. 2.4. The granulometric composition of clinker calcium aluminate aggregate

Cheminis reagentas

K_2CO_3 – 99,0 %, cheminis reagentas, pagamintas įmonėje „Sigma Aldrich“ (JAV).

2.2. Darbe tiriamų medžiagų sudėtys ir taikyti metodai

Darbe tirtos cementinės kompozicijos, kuriose V/C santykis 1, ir cementinės kompozicijos su AP priedu, kurio kiekiai (masės %): 0; 0,125; 0,25 ir 0,6; V/C santykis 0,35. Cementinių kompozicijų sudėčių žymenys atitinkamai: C0₁, C0, C1, C2 ir C3. Kontroliniai cementinės kompozicijos bandiniai (C0) buvo ruošiami, į cementą įpylus atitinkamą vandens kiekį, 5 minutes maišant Hobarto maišyklėje. Cementinės kompozicijos bandiniai su pluošto priedu buvo ruošiami taip pat, kaip kontroliniai, tik sausas mišinys, gautas į cementą įdėjus atitinkamą pluošto kiekį, buvo 2 min sausiai maišomas Eiricho maišyklėje. Gauta cemento tešla buvo supilama į polietileninius maišelius. Siekiant išvengti vidinio įšilimo, visuose maišeliuose tešla buvo paskirstoma per visą jos užimamą plotą vienodo ~5 mm storio sluoksniu. Polietileniniai maišeliai buvo sandariai uždaromi, dedami į klimatinę kamerą ir paliekami 3 paras kietėti 10 °C, 20 °C ir 30 °C temperatūrose. Sukietėjusio cementinio akmens bandinių analizė buvo atliekama po jų 3 parų kietėjimo.

M serijos (2.4 lentelė) rišiklių komponentai buvo maišomi kartu Eiricho maišyklėje 5 minutes. Toliau, pridėjus reikiamą kiekį vandens ($V/K = 0,16$), mišinys 4 minutes buvo maišomas Hobarto maišyklėje. Vėliau mišinys buvo liejamas į $10 \times 10 \times 10$ mm formas, kurios buvo dedamos į klimatinę kamerą. Bandiniai kietėjo $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 3 paras. Bandinių struktūros analizė buvo vykdoma termiškai apdorojus: $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrose.

2.4 lentelė. Cemento tešlos, rišiklio ir betonų sudėtys (masės %)

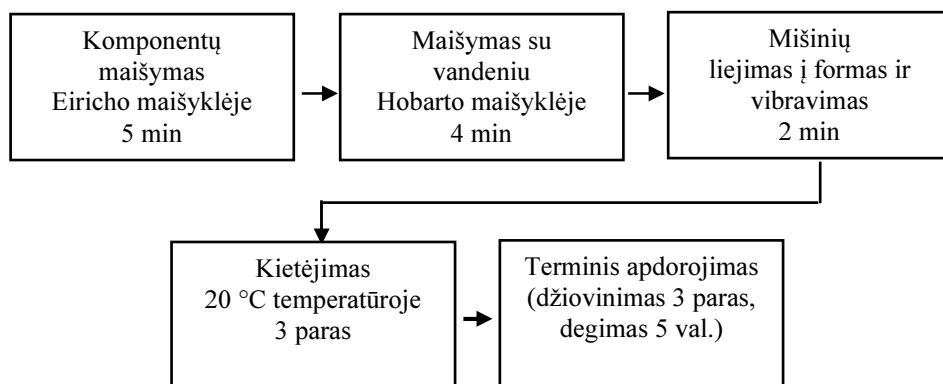
Table 2.4. Composition of cement paste, of binder and of castables (mass %)

Sudėties žymuo	AC	SM	RA	KA	MŠ	MKS	KU	FS20*	NT*	AP*	PP*	Vanduo*
C0 ₁	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
C0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35
C1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0,125	-	35
C2	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-	35
C3	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	35
M0	40	10	10	20	20	-	-	0,1	0,1	-	-	16
M1	40	10	10	20	20	-	-	0,1	0,1	0,02	-	16
B0	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	-	-	5
B1	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	0,01	-	5
B2	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	0,02	-	5
B3	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	0,03	-	5
B4	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	0,04	-	5
B5	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	-	0,02	5
B6	12	5	5	7	8	-	63	0,1	0,1	0,02	0,02	5
B7	12	5	5	7	8	2,5	60,5	0,1	0,1	0,02	0,02	5
B8	12	5	5	7	8	5	58	0,1	0,1	0,02	0,02	5

* – daugiau nei 100 % pagrindinių sausų medžiagų

B serijos vidutinio cemento kiekio ugniai atsparus betono sudėtys pateiktos 2.4 lentelėje, betono mišinių paruošimo technologija – 2.5 paveiksle.

Tiriamųjų medžiagų (betonų) cheminė sudėtis nustatyta rentgeno fluorescencinės spektroskopijos su bangų dispersija (XRF-WD) metodu. Naudotas spektrometras „Axios mAX“ („PANalytical“, Olandija) su 4 kW rentgeno spindulių vamzdžiu, Rh anodu. Tyrimams mėginiai paruošti sumalant juos iki mikroninio dydžio dalelių (rotaciniame malūne 550 aps./min malant 5 min) ir suspaudžiant 37 mm skersmens tabletes.



2.5 pav. Ugniai atsparus betono bandinių paruošimo, kietėjimo ir terminio apdorojimo principinė technologijos schema

Fig. 2.5. The principal technological scheme of preparation, hardening and thermal processing of refractory castable specimens

Medžiagų kokybinę fazinę sudėtį analizė buvo atlikta „DRON-7“ (Rusija) ir BRUKER D8 ADVANCE (Vokietija) rentgeno difraktometrais. Rentgeno spinduliuotės Cu K α spektrui ($\lambda = 0,1541837$ nm) gauti naudotas grafito monochromatorius. Bandymų parametrai: 30 kV įtampa; 12 mA srovė; difrakcijos kampo 2 θ intervalas nuo 5 iki 80°, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°; intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s. Fazų identifikavimas atliktas dešifruojant rentgenogramas su EVA (Bruker AXS) programa įranga ir PDF–2 (2003) ir ICDD difrakcijos duomenų bazes.

Kiekybiniai mineralų pokyčiai rentgenogramose buvo vertinami pagal mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės aukštį.

Cemento tešlos hidratacijos kinetikos kalorimetriniai tyrimai atlikti naudojant diferencinį kondukcinį mikrokalorimetrą „ToniCAL III“ („Toni Technik GmbH“). Bandymų parametrai: matavimai atlikti 10 °C, 20 °C ir 30 °C temperatūrose per 48 val.

Tiriamųjų medžiagų diferencinė terminė analizė (DTA kreivių registravimas) buvo atliekama „Linseis STA PT-1600“ prietaisu. Platinos tiglis su 60–70 mg svorio bandiniu buvo kaitinamas oro aplinkoje iki 1000 °C. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min.

Medžiagų mikrostruktūra buvo tiriama naudojant SEM JEOL JSM-7600F skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) prietaisą. Elektroninės mikroskopijos parametrai: 10 kV ir 20 kV įtampa, atstumas iki bandinio paviršiaus nuo 7 iki 10 mm. Mikrostruktūros ypatumai identifikuoti tiriant bandinių skėlimo paviršių. Vaizdas buvo kuriamas registruojant antrinių elektronų signalą. Didinimas nuo x 50 iki x 100 000. Prieš atliekant tyrimą, skėlimo paviršius buvo padengtas plonu aukso sluoksniu, vakuume garinant aukso elektrodą naudojant „QUORUM Q150R ES“ prietaisą.

Tiriamųjų medžiagų bandiniai buvo fotografuojami skaitmeniniu fotoaparatu „Sony ILCE 5000“.

Ugniai atsparių medžiagų poringumo tyrimai atlikti gyvsidabrio porozimetru „Quantachrome Poremaster PM-33-12“. Bandymų parametrai: didžiausias išvystomas slėgimas – 231 MPa; matuojamas porų skersmuo: nuo 1069 μm iki 0,006469 μm. Prieš tyrimą medžiagos išdžiovintos iki pastovios masės 110 °C temperatūroje. Tyrimų metu naudoti duomenys: gyvsidabrio paviršiaus įtempis – 480 erg/cm², gyvsidabrio drėkinimo kampas – 140°.

Aliuminatinio cemento ir maltų priedų savitasis paviršius nustatytas Blaino prietaisu, laikantis LST EN 196-6:1996 standarto reikalavimų.

Maltų medžiagų granulimetrinė sudėtis nustatyta lazeriniu granulimetru „Cilas 1090 LD“. Kaip dispersinė terpė naudotas vanduo, o kietos medžiagos kiekis suspensijoje 12–14 %. Dalelių dydis išmatuotas 0,01–500 μm intervale. Užpildo granulimetrinė sudėtis nustatyta naudojant „Haver EML 200“ skaitmeninę sietų purtyklę, sietų komplekto akučių dydžiai: 4; 2,8; 2; 1,4; 1; 0,5; 0,355; 0,25; 0,14; 0,18; 0,125; 0,09; 0,063; 0,045; < 0,045 mm.

Deflokulantų suspensijų pH ir elektros laidumas nustatyti prietaisu „Mettler-Toledo MPC 227“. pH elektrodo „InLab 410“ matavimo tikslumas 0,01; elektrodo „InLab 730“ matavimo diapazonas 0–1000 μS/cm. Matavimai atlikti (20,0±0,5) °C temperatūroje.

Ultragarso impulso sklidimo laikas nustatytas prietaisu „Pundit 7“ (keitiklių dažnis 54 kHz) ir apskaičiuotas ultragarso impulso sklidimo greitis (V_{UG} , m/s) pagal formulę:

$$V_{UG} = \frac{l}{\tau}, \quad (2.1)$$

čia l – bandinio ilgis, m; τ – signalo sklidimo laikas, s.

Ugniai atsparaus betono terminis patvarumas buvo nustatomas laikantis GOCT 20910-90:1991 standarto reikalavimų. Suformuoti 70 x 70 x 70 mm matmenų bandiniai. Bandymo eiga: paruoštieji bandiniai degami 950 °C temperatūroje 40 min, vėliau aušinami vandenyje – 5 min ir 10 min aušinami aplinkos temperatūroje. Terminio patvarumo vertinimas – ciklų skaičiais, kai bandinys praranda 20 % buvusios masės.

Terminio patvarumo kriterijai R_4 ir R_{st} buvo apskaičiuoti pagal formules (Wojśa *et al.* 2013):

$$R_4 = \frac{E \cdot \gamma_{wof}}{\sigma_f^2}, \quad (2.2)$$

$$R_{st} = \sqrt{\frac{\gamma_{wof}}{E \cdot \alpha^2}}, \quad (2.3)$$

čia E – Jungo modulis, GPa; γ_{wof} – irimo energija, J/m²; σ_f – lenkimo stipris, MPa; α – terminio išsiplėtimo koeficientas, K⁻¹. Ugniai atsparių betonų irimo energijos (γ_{wof}) vertė (2.4 formulė) buvo nustatyta prietaisu „Humor 422“ („NETZSCH GmbH“), lenkiant 25 x 25 x 150 mm matmenų bandinius su padaryta įpjova (gylis 6 mm ir plotis 0,5 mm). Bandymų parametrai: apkrovimas vykdomas per tris taškus, 200 μm/min greičiu. Bandymai atlikti 20 °C temperatūroje.

$$\gamma_{wof} = \frac{\int_0^x F(dx)}{2 \cdot A_p}, \quad (2.4)$$

čia F – jėga, N, A_p – bandinio skerspjūvio plotas, m², Δx – deformacija, μm.

Betonų terminio išsiplėtimo koeficientui nustatyti buvo naudojamas dilatometras „Linseis L76“, kaitinimo greitis jame 5 °C/min, bandinių dydis 10 x 10 x 50 mm, išpjauti iš 70 x 70 x 70 mm dydžio bandinių.

Jungo modulis apskaičiuotas pagal formulę:

$$E = V_{UIG}^2 \rho \left(\frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu} \right), \quad (2.5)$$

čia V_{UIG} – ultragarso impulso sklaidimo greitis, m/s, ρ – betono tankis, kg/m³, μ – Puasono koeficientas – 0,17.

Betono atsparumui šarminių junginių poveikiui įvertinti pasirinkti tiglio (ASTM C 454-83:2007) ir tabletės metodai.

Atsparumo šarminių junginių tiglio metodu bandymui buvo pagaminti 70 x 70 x 70 mm betono bandiniai su cilindro formos ertme, kurios skersmuo 20 mm, aukštis 30 mm (po 4 bandinius vienai betono serijai). Bandiniai buvo išdžiovinami 110 °C temperatūroje ir išdegti 1100 °C temperatūroje. Į cilindro formos ertmę įpylus 9 g K_2CO_3 bandiniai buvo kaitinami 5 valandas 1100 °C temperatūroje. Po daugkartinių testų (kiekvieną kartą iš naujo įpilant 9 g K_2CO_3) bandiniai buvo vizualiai apžiūrėti, fiksuojant mikrotrūkių atsiradimą. Dalis bandinių buvo perpjauta per cilindro formos ašį į dvi dalis ir buvo tiriamos šarminės medžiagos paveiktos betono zonos.

Atsparumui šarminių junginių poveikiui vertinti tabletės metodu betono bandiniai buvo išdegti 1100 °C temperatūroje, sumalti ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis 0,063 μm . Paruošti betono milteliai buvo sumaišyti su K_2CO_3 druska, kurios kiekis parinktas taip, kad K_2O kiekis mišinyje būtų 10 %. Iš homogenizuoto mišinio buvo pagamintos 38 mm skersmens ir 5 mm aukščio tabletės, presavimo jėga 180 kN. Tabletės buvo kaitinamos 15 valandų 1100 °C temperatūroje, po degimo išimtos iš krosnies, ataušintos iki kambario temperatūros, dar kartą pertrintos per sieta, kurio akučių dydis 0,063 μm . Rentgeno spindulių difrakcijos analizės būdu atliekama jų fazinės sudėties analizė.

Betono atsparumas sprogstamajam irimui buvo nustatomas pagal šiam disertaciniam darbui parengtą metodiką. Bandymo stendo schema pateikta 2.6 paveiksle. Pagaminti bandiniai – cilindrai (skersmuo 36 mm, aukštis 36 mm) po 3 parų kietėjimo buvo kaitinami iki 1000 °C temperatūros 20 °C/min, 30 °C/min ir 40 °C/min greičiu. Bandymo metu buvo fiksuojami bandinio masės nuostoliai ir suirimo temperatūra.

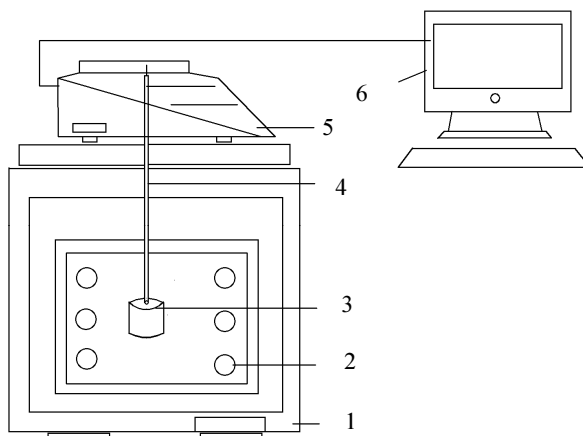
Ugniai atsparaus betono bandinių paruošimas ir apdorojimas (išlaikymas, džiovinimas, degimas) atliktas laikantis LST EN ISO 1927-5:2013 standarto reikalavimų.

Pagrindinės fizikinės ir mechaninės charakteristikos nustatytos pagal LST EN ISO 1927-6:2013. Betono bandinių tankis, gniuždymo stipris, ultragarso impulso sklidimo trukmė nustatyta betono bandiniams po 3 parų kietėjimo, džiovinimo 110 °C temperatūroje, degimo 800 °C, 950 °C, 1100 °C bei 1200 °C temperatūrose. Betono bandinių susitraukimas nustatytas po degimo 800 °C, 1100 °C ir 1200 °C temperatūrose. Gniuždymo stipris buvo nustatytas hidrauliiniu presu „ALPHA3-3000S“.

Atvirasis poringumas nustatytas pagal LST EN ISO 10545-3:2000.

Atsparumas abrazyviniam dilimui nustatytas pagal ASTM C-704:1999.

Maksimali panaudojimo temperatūra nustatyta pagal ISO 1893:2009.



2.6 pav. Atsparumo sprogstamajam irimui bandymo stendo schema:
1 – krosnis; 2 – kaitinimo elementai; 3 – bandinys; 4 – strypas bandiniui pakabinti; 5 – svarstyklės; 6 – kompiuteris

Fig. 2.6. The scheme of the stand for tests on resistance to explosive spalling: 1 – furnace; 2 – heating elements; 3 – specimen; 4 – bar for the specimen hanging; 5 – balance; 6 – computer

2.3. Tyrimų rezultatų statistinis apdorojimas

Regresinei analizei atlikti duomenys buvo grupuojami ir paruošiami programa „MS Excel“, o duomenų regresinė analizė buvo atlikta naudojantis „Statistica 7“ (Sakalauskas 1998) programiniu paketu. Buvo tikrinami įvairūs matematiniai modeliai: tiesinis ($y = b_0 + b \cdot x$), kvadratinis ($y = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2$), laipsninis ($y = b_0 \cdot x^b$), eksponentinis ($y = b_0 \cdot e^{bx}$), logaritminis ($y = b_0 + b \cdot \log_{10}(x)$). Priklausomybei išreikšti buvo pasirenkama tokia funkcija, kuri tiksliausiai apibūdintų duomenų pasiskirstymo pobūdį. Buvo apskaičiuoti regresinio modelio kokybės rodikliai: koreliacijos R ir determinacijos R^2 . Šie koeficientai turi būti artimiausi vienetui (Sakalauskas 2003).

Regresinė analizė taikoma, jeigu $R^2 \geq 0,25$, o jeigu $R^2 < 0,25$, labai abejotina, ar tiesinės regresijos modelis tinka (Čekanavičius, Murauskas 2004; Martinėnas 2004). Priklausomybės tarp tiriamųjų veiksnių ryšio stiprumas buvo vertinamas pagal koreliacijos koeficiento (R) skaitinius dydžius ir apskaičiuojamas pagal metodiką (Liukaitis, Kleveckas 2006).

Jeigu R koeficiento reikšmė yra tarp 0,90 ir 1, tai tarp tiriamųjų dydžių yra labai stiprus tarpusavio ryšys, kai $0,7 < R < 0,89$ – stiprus ryšys. Kai dydis yra tarp 0,69 ir 0,4, jis yra vidutinio stiprumo, o kai mažiau nei 0,4 – priklausomybė tarp dydžių silpna (Kasiulevičius, Denapienė 2008).

Vidutinis standartinis nuokrypis S_r išreiškiamas kvadratine šaknimi iš normuotos klaidų nuokrypio kvadratų sumos. Kuo apskaičiuotieji S_r dydžiai mažesni, tuo mažesnis nuokrypis nuo regresinės kreivės (Čekanavičius, Murauskas 2004; Martinėnas 2004).

2.4. Antrojo skyriaus išvados

1. Siekiant sukurti vidutinio cemento kiekio ugniai atsparų betoną, skirtą naudoti agresyviomis sąlygomis, buvo parinkti modifikuojantys priedai ir komponentai: kompozicinis deflokuliantas – geresnėms mechaninėms charakteristikoms pasiekti; maltas kvarcinis smėlis – atsparumui šarmiųjų junginių poveikiui padidinti; anglies pluoštas bei mišrus anglies ir polipropileno pluošto priedas – struktūrai modifikuoti; klinkerinis kalcio aliuminatinis užpildas, geresnėms medžiagos mechaninėms ir atsparumo abrazyviniam poveikiui charakteristikoms gauti.
2. Literatūros šaltinių analizė rodo, kad ugniai atsparių medžiagų savybėms nustatyti gali būti panaudoti standartiniai bandymų metodai. Suformuluotiems disertacijoje darbo uždaviniams išspręsti ir darbo tikslui pasiekti parinktos trys skirtingos tyrimo metodų grupės: pirmoji – anglies pluošto priedo įtakos cemento hidratacijai ir cementinio akmens struktūros įvertinimui; antroji – anglies pluošto priedo ir kvarcinio smėlio įtakos betono savybėms nustatyti, atsižvelgiant į galimas agresyvias eksploatacijos sąlygas; trečioji – pluoštinių priedų panaudojimo galimybės betono sprogstamojo irimo tikimybei išvengti.

Vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu užpildu struktūros ir savybių tyrimai

Skyriuje pateikti šie tyrimų rezultatai: kalcio aliuminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) hidratacijos ir cementinio akmens kitimų aukštoje temperatūroje tyrimų rezultatai; rišiklio, susidarančio iš aliuminatinio cemento, SiO_2 mikrodulkių, kompozicinio deflokulianto, anglies pluošto ir kt. priedų, struktūros formavimosi schema; vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono, turinčio malto kvarcinio smėlio priedą ir klinkerinį kalcio aliuminatinį užpildą, eksploatacinės savybės: atsparumas sprogstamajam irimui, terminis patvarumas, fizikinės ir mechaninės savybės. Taip pat pateikti komercinių ugniai atsparių aliumosilikatinių medžiagų ir tiriamojo betono su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu atsparumo šarminių junginių poveikiui tyrimo rezultatai.

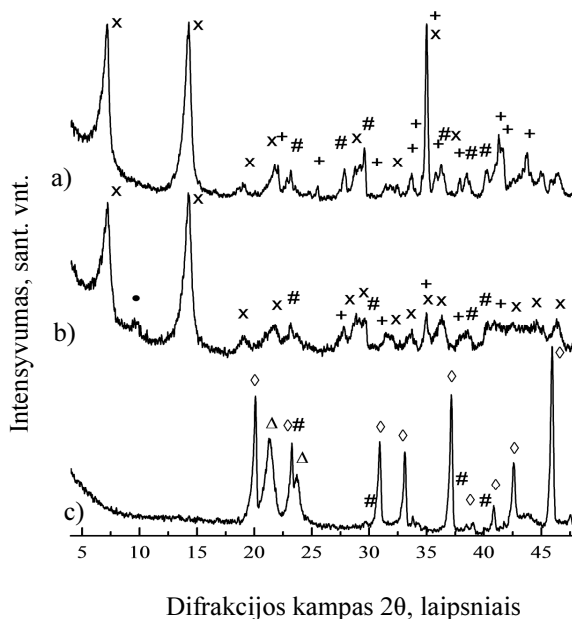
Šio skyriaus medžiaga paskelbta šešiuose autorės (su bendraautoriais) straipsniuose (Antonovič *et al.* 2013; Boris *et al.* 2014; Antonovič *et al.* 2015; Boris *et al.* 2015; Kerienė *et al.* 2016; Boris *et al.* 2016) ir pristatyta vienuolikoje konferencijų.

3.1. Cementinių kompozicijų hidratacijos ir mikrostruktūros formavimosi tyrimai

3.1.1. Aplinkos temperatūros poveikis cementinio akmens struktūros formavimuisi ir jos kitimas kaitinimo metu

Ugniai atsparių betonų savybėms didelės įtakos turi AC akmens fazinė sudėtis ir mikrostruktūra bei šių charakteristikų kitimas veikiant aukštomis temperatūroms.

Todėl svarbu patikslinti literatūros duomenis dėl AC akmens mikrostruktūros ir fazinės sudėties susidarymo bei jų kitimo kaitinant cementinį akmenį. Yra tikslinga tirti modelinius bandinius ($V/C = 1$), kuriems kietėjant būtų sudarytos sąlygos laisvai augti hidratų kristalams.

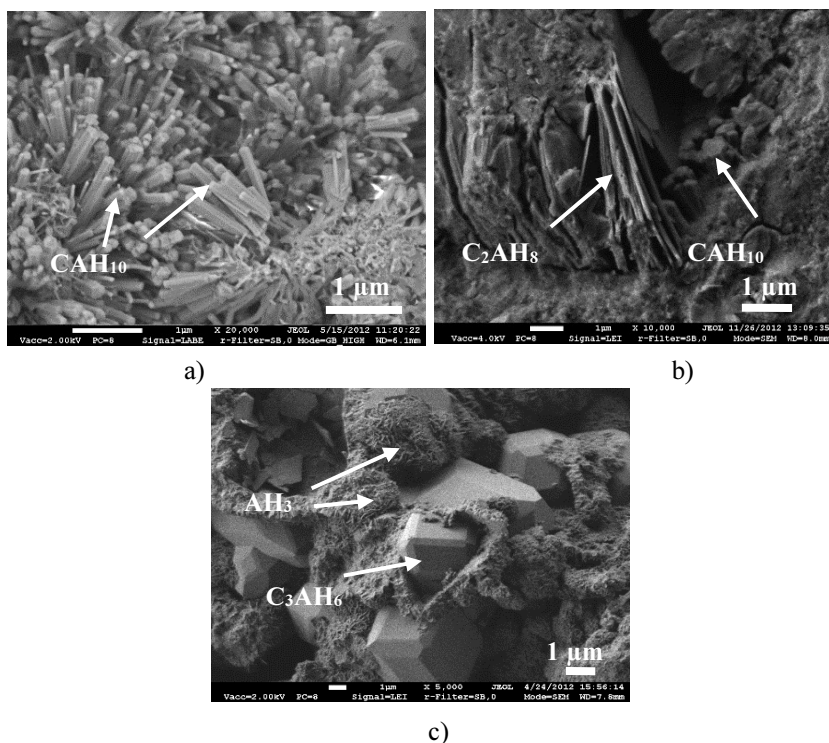


3.1 pav. Cementinio akmens rentgenogramos po 3 parų kietėjimo:
a – 5 °C, b – 20 °C, c – 40 °C temperatūrose; x – CAH_{10} ; • – C_2AH_8 ;
◇ – C_3AH_6 ; Δ – AH_3 ; + – CA; # – CA_2

Fig. 3.1. XRD pattern of cement stone after 3 days hardening at the temperature: a – 5 °C, b – 20 °C, c – 40 °C; x – CAH_{10} ; • – C_2AH_8 ;
◇ – C_3AH_6 ; Δ – AH_3 ; + – CA; # – CA_2

Todėl šiame poskyryje tiriamas cementinis akmuo C0₁ (2.4 lentelė), pagamintas esant padidintam vandens kiekiui ($V/C = 1$), bandinių kietėjimo temperatūros: 5 °C, 20 °C ir 40 °C. Šios temperatūros parinktos taip, kad būtų užtikrintas kristalohidratų, aprašytų 1.3 lentelėje, susidarymas.

Rentgenografinių tyrimų rezultatai (3.1 pav.) rodo, kad kietėjant 5 °C temperatūroje gautame AC akmenyje susiformavo tik CAH₁₀, 20 °C temperatūroje – CAH₁₀ ir C₂AH₈, 40 °C – C₃AH₆ bei AH₃. Rentgenogramose taip pat matyti nesureagavusių AC mineralų CA ir CA₂ buvimą liudijančios smailės. Taip pat galima pastebėti, kad CA ir CA₂ difrakcinių maksimumų intensyvumas mažėjo didinant kietėjimo temperatūrą. C₁₂A₇ fazė, kuri buvo identifiukuota nehidratuotame aliuminatiniam cimente (2.1 pav.), nebuvo užfiksuota visuose tirtuose bandiniuose, nepriklausomai nuo hidratacijos temperatūros.

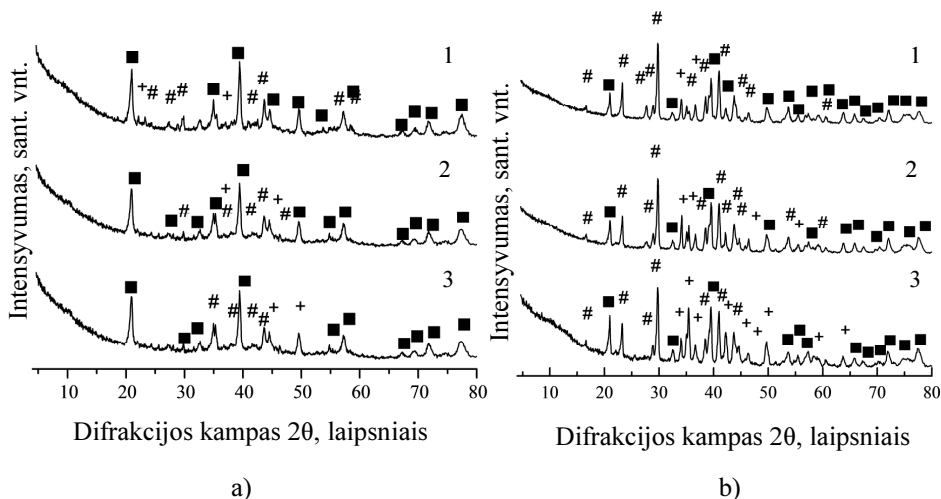


3.2 pav. Cementinio akmens mikrostruktūra po 3 parų kietėjimo skirtingose temperatūrose: a – 5 °C; b – 20 °C; c – 40 °C

Fig. 3.2. The microstructure of cement stone samples after 3-day hardening at the different temperatures: a – 5 °C; b – 20 °C; c – 40 °C

Susidariusių kristalohidratų morfologija matoma bandinių skėlimo paviršiaus SEM nuotraukose (3.2 pav.). Žemoje temperatūroje (5 °C) bandinio paviršiuje stebimi gausiai susidarę CAH_{10} kristalai (3.2 pav. a). Jų forma – ilgos heksagonalinės prizmės. Kietėjant bandiniams 20 °C temperatūroje cementiniame akmenyje formuojasi plokščių pavidalo C_2AH_8 ir prizmės formos CAH_{10} kristalai (3.2 pav. b). 40 °C temperatūroje kietėjusio bandinio struktūroje dominuoja kubinės formos C_3AH_6 kristalai. Kubinės formos kristalai, kurie vienos vietose iš dalies, kitose ištisai padengti smulkiais AH_3 (gibsite) kristalais (3.2 pav. c).

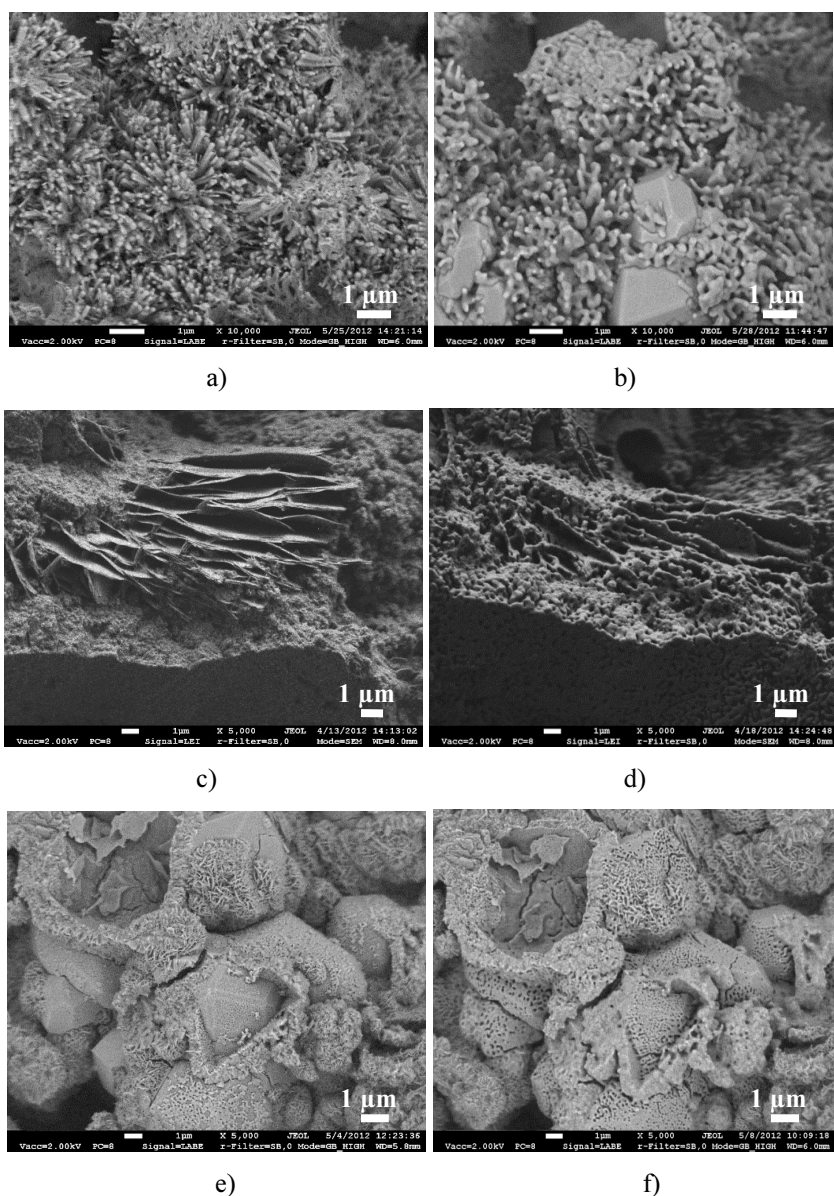
Kaip buvo nurodyta 1.4 poskyryje, kaitinant AC akmenį iki 800 °C temperatūros vyksta dehidratacija, sukelianti hidratų konversiją: $\text{CAH}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$. Dehidratacijos procesas cementiniame akmenyje pasibaigia iškaitinus 800 °C temperatūroje. 800 °C temperatūroje susidaro C_{12}A_7 , kuris po kaitinimo dar aukštesnėje 1000 °C temperatūroje virsta CA ir CA_2 .



3.3 pav. Cementinio akmens rentgenogramos po degimo įvairiose temperatūrose: a – 800 °C; b – 1000 °C, kai kietėjimo temperatūros: 1 – 5 °C; 2 – 20 °C; 3 – 40 °C; ■ – C_{12}A_7 ; + – CA; # – CA_2

Fig. 3.3. XRD patterns of cement stone heated at different temperatures: a – 800 °C; b – 1000 °C; hardening temperatures: 1 – 5 °C; 2 – 20 °C; 3 – 40 °C; ■ – C_{12}A_7 ; + – CA; # – CA_2

Rentgenogramos, pateiktos 3.3 paveiksle (a), rodo, kad cementiniame akmenyje, iškaitintame 800 °C temperatūroje, dominuoja CA, CA_2 , C_{12}A_7 mineralai. Šių bandinių SEM tyrimų rezultatai (3.4 pav. a, c, e) rodo, kad kaitinant 800 °C temperatūroje bandinius, kietintus 5 °C ir 20 °C temperatūroje, jų morfologija praktiškai nesikeitė (galima palyginti 3.4 pav. a ir 3.4 pav. c su 3.2 pav. a ir 3.2 pav. b, atitinkamai).



3.4 pav. Cementinio akmens mikrostruktūra po degimo įvairiose temperatūrose: a, c, e – 800 °C; b, d, f – 1000 °C; kai kietėjimo temperatūros: a, b – 5 °C; c, d – 20 °C; e, f – 40 °C

Fig. 3.4. The microstructure of cement stone samples heated at different temperatures: a, c, e – 800 °C; b, d, f – 1000 °C; hardening temperature: a, b – 5 °C; c, d – 20 °C; e, f – 40 °C

Tačiau bandinio, kietėjusio 40 °C temperatūroje, buvusių AH_3 kristalų kontūrai šiek tiek pasikeitė. Lyginant 3.4 paveikslą (e) ir 3.2 paveikslą (c) matyti, kad buvusių AH_3 kristalų forma tapo labiau išreikšta.

Ryškus struktūrinių elementų pasikeitimas stebimas iškaitinus cementinį akmenį 1000 °C temperatūroje (3.4 pav. b, d, f). Adatinės, plokštelinės ir kubinės formų kristalohidratų kontūrai vos pastebimi, aiškiai matyti, kad vyko mažesnio dydžio dalelių susidarymas. Taip pat matomas smulkių porų kiekio padidėjimas. Bandinyje, kuris kietėjo 40 °C temperatūroje (3.4 pav. f), zonose, kuriose buvo susiformavę gipsito (AH_3) smulkūs kristalai, pastebima glaudesnė dalelių jungtis. Bandinių, kietėjusių visose temperatūrose, juos iškaitinus 1000 °C temperatūroje užrašytose rentgenogramose (3.3 pav. b) stebimas C_{12}A_7 mineralo smailių intensyvumų sumažėjimas, CA ir CA_2 smailių intensyvumų padidėjimas, palyginus su cementinio akmens, iškaitinto 800 °C temperatūroje, mineralų smailių intensyvumais (3.3 pav. a).

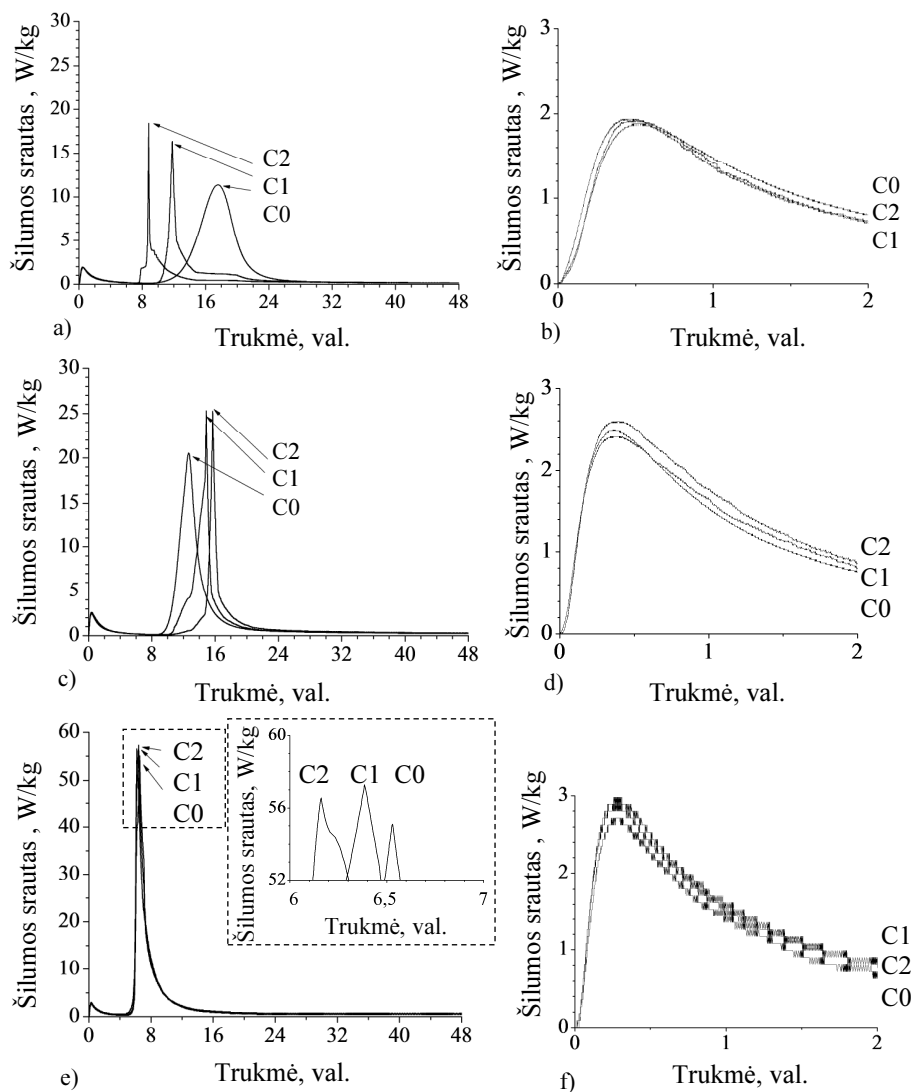
Taigi atlikti tyrimai parodė, kad po dehidratacijos, kuri įvyksta iškaitinus AC akmenį 800 °C temperatūroje, kristalohidratų formų kontūrai išlieka praktiškai nepakitę. Ryškūs pasikeitimai mikrostruktūroje stebimi iškaitinus cementinį akmenį 1000 °C temperatūroje – smarkiai padidėja smulkių dalelių ir porų kiekis.

3.1.2. Anglies pluošto poveikis kalcio aluminatinio cemento hidratacijai

Įvairiuose normatyviniuose dokumentuose, ugniai atsparių betonų gamintojų rekomendacijose nurodyta, kad betono komponentų išlaikymo ir betono kietėjimo aplinkos temperatūra pagaminimo metu neturi būti mažesnė nei 10 °C ir ne didesnė nei 30 °C. Todėl, turint tikslą anglies pluošto (AP) poveikio tyrimo sąlygas priartinti prie gamybinių, AP įtakos AC hidratacijai tyrimai atlikti 10 °C, 20 °C ir 30 °C temperatūrose.

Kalorimetriniai cemento tešlų tyrimai

Kalorimetriniais tyrimais, išsamiai aprašytais darbuose (Pacewska *et al.* 2012; Antonovič *et al.* 2012), nustatyta, kad sumaišius AC su vandeniu vyksta šie procesai. Per pirmas minutes pradeda drėkti cemento dalelės bei tirpti cemento mineralų kristalai ir išsiskiria tam tikras nedidelis šilumos kiekis (I etapas). Vėliau procesas sulėtėja, vyksta indukcinis cemento hidratacijos periodas (pasiekama didelė jonų koncentracija, papildomai tirpsta cemento mineralai, formuojasi kristalohidratų užuomazgos (II etapas). Pasibaigus indukciniam periodui, prasideda naujas žymus šilumos išsiskyrimo etapas, kurio metu vyksta cemento hidratų kristalizacija (III etapas). Vėliau procesai lėtėja ir šilumos išsiskyrimas mažėja (IV etapas).



3.5 pav. Išsiskyrusio šilumos srauto kreivės cemento tešlose C0, C1 ir C2 per hidratacijos 48 val.: a, c, e – bendrosios kreivės; b, d, f – padidinta bendros kreivės dalis, atitinkanti pirmąjį šilumos srauto etapą; hidratacijos temperatūra: a, b – 10 °C; c, d – 20 °C; e, f – 30 °C

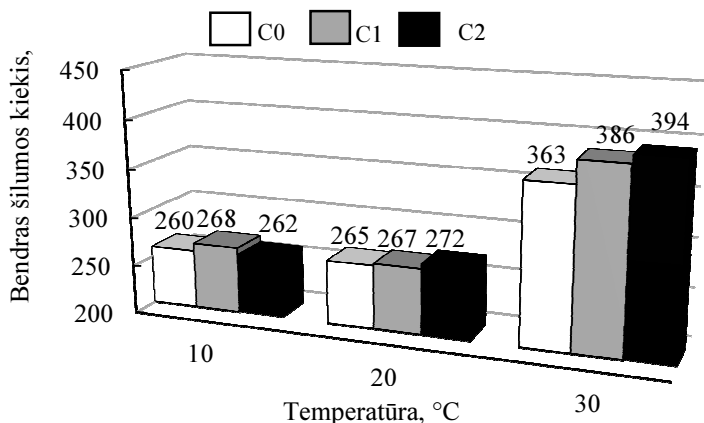
Fig. 3.5. Heat evolution curves for cement pastes C0, C1 and C2 during 48 hours: a, c, e – general curves; b, d, f – the enlarged part of general curve, corresponding to the first stage of heat flow; the temperature of hydration: a, b – 10 °C; c, d – 20 °C; e, f – 30 °C

Šilumos išsiskyrimo, hidratuojantis šiame darbe tiriamoms AC kompozicijoms su AP priedu, rezultatai pateikti 3.5 ir 3.6 paveiksluose.

3.5 paveikslas rodo, kad esant visoms trimis hidratacijos temperatūroms (10 °C, 20 °C ir 30 °C), AP priedas praktiškai neturi įtakos šilumos išsiskyrimo greičiui hidratacijos I etapo metu (3.5 pav. b, d, f). Tačiau AP priedas labai sutrumpina indukcinį hidratacijos periodą (II etapą) ir paankstina antrojo šilumos išsiskyrimo efekto (III etapo) laiką, vykstant hidratacijai 10 °C ir 30 °C temperatūrose. Vykstant hidratacijai 10 °C temperatūroje (3.5 pav. a), cemento su 0,125 % AP priedu (C1) III etapo efekto laikas paankstėja nuo 18,1 val. (be priedo) iki 11,8 val., o su 0,25 % AP priedu (C2) – iki 8,8 val. Kai hidratacija vyksta 30 °C temperatūroje (3.5 pav. e), AP priedo įtaka šilumos išsiskyrimo dinamikai yra maža – III etapo šilumos išsiskyrimo laikas paankstėja tik ~0,5 val.

Bandinyje be AP priedo (C0) didinant aplinkos temperatūrą nuo 10 °C iki 30 °C, III etapo šilumos išsiskyrimo efekto laikas paankstėja nuo 18,1 iki 6,5 val. (3.5 pav.).

Vykstant AC hidratacijai 20 °C temperatūroje (3.5 pav. c), pastebimas kitoks AP priedo poveikis: priedas pailgina indukcinį periodą ir pavėlina III etapo šilumos išsiskyrimo efekto laiką 2,1–2,9 valandomis: cemento su 0,25 % AP priedu III etapo laikas pailgėja nuo 12,8 val. (be priedo) iki 15,7 val., o su 0,125 % AP priedu – iki 14,9 val.



3.6 pav. Bendras išsiskyrusios šilumos kiekis per hidratacijos 48 val. cemento tešlose be priedo ir su anglies pluošto priedu

Fig. 3.6. The total amount of heat released during 48 h in the hydration of the cement paste with and without the carbon fiber additive

Bendro išsiskyrusios šilumos kiekio tyrimų rezultatai (3.6 pav.) rodo, kad esant visoms tirtoms hidratacijos temperatūroms per 48 val. išsiskyrusios šilumos kiekis yra didesnis, kai hidratuojasi cementas su AP priedu, nei tada, kai cementas hidratuojasi be šio priedo.

Rentgenografiniai cementinio akmens tyrimai

AP priedo įtaka AC hidratacijos produktų fazinei sudėčiai nustatyta rentgenografiniais ir termografiniais, o cementinio akmens mikrostruktūrai – SEM tyrimais. Kadangi rentgenografiniais ir termografiniais tyrimais negalima identifikuoti labai mažų fazių kiekių, jiems atlikti buvo specialiai gaminami bandiniai su padidintu AP priedo kiekiu (C3). Mikrostruktūros tyrimai atlikti su cementiniu akmeniu, turinčiu tą patį AP priedo kiekį.

3.7 paveiksle pateikti 3 paras kietėjusio cementinio akmens kontrolinės sudėties be priedo (C0) ir su AP priedu (C3) rentgenografinių tyrimų rezultatai.

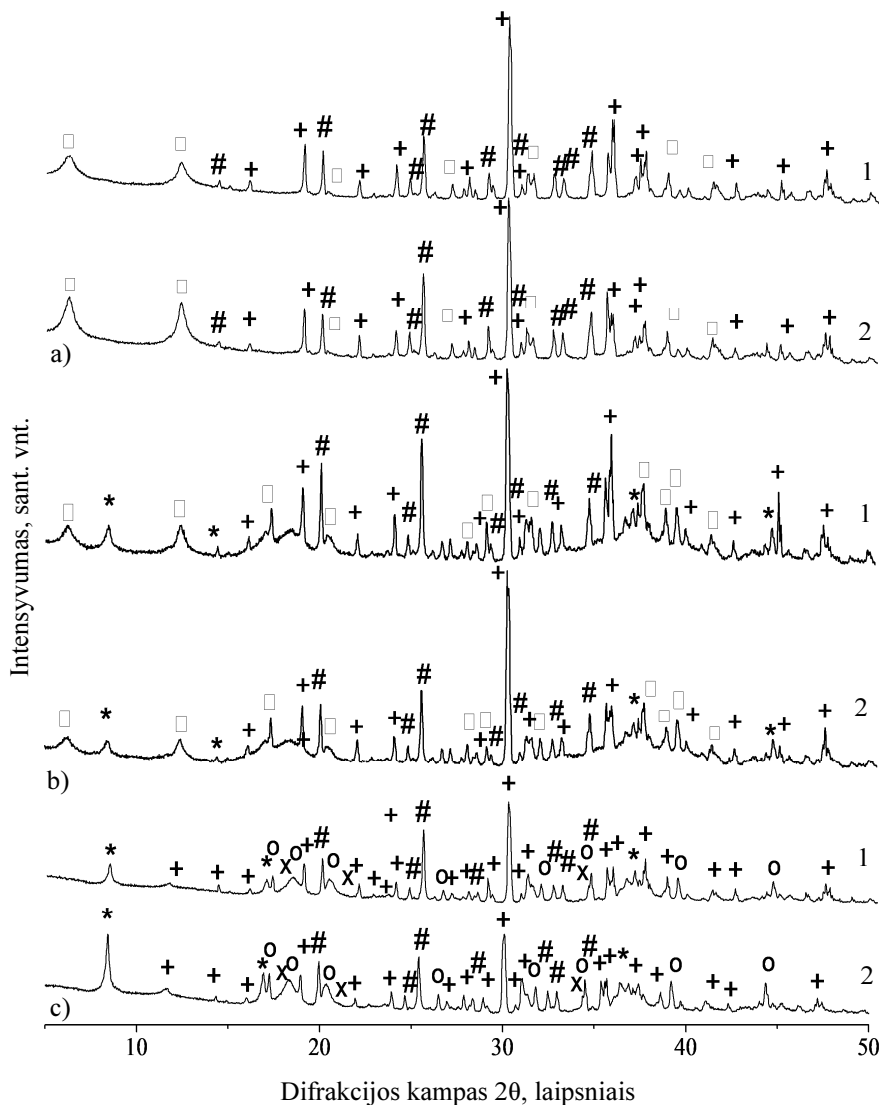
Kontrolinės sudėties (C0) cementinio akmens rentgenografinių tyrimų rezultatai rodo, kad 10 °C temperatūroje kietėjusiuose bandiniuose susidaro CAH_{10} hidratai (3.7 pav. a), 20 °C temperatūroje identifikuoti – CAH_{10} ir C_2AH_8 (3.7 pav. b). Bandinių, kietintų 30 °C temperatūroje (3.7 pav. c), sudėtyje identifikuoti C_2AH_8 , C_3AH_6 ir AH_3 . Cementinio akmens struktūroje taip pat identifikuoti nesureagavusio cemento mineralai CA ir CA_2 (3.7 pav. a, b, c).

Cementiniame akmenyje su AP priedu (C3) esant visoms tirtoms hidratacijos temperatūroms susidaro tokie pat hidratai kaip ir kontroliniame bandinyje: 10 °C temperatūroje susidaro CAH_{10} , 20 °C – CAH_{10} ir C_2AH_8 , 30 °C – C_2AH_8 , C_3AH_6 ir AH_3 (3.7 pav. a, b, c).

Cemento hidratacijos laipsnį kompozicijose be priedo ir su AP priedu galima įvertinti pagal susidariusių hidratų rentgenografinių smailių intensyvumus. 3.7 paveikslas rodo, kad susidariusių kristalohidratų ir nesureagavusių CA ir CA_2 mineralus atitinkančių smailių intensyvumas cementiniame akmenyje su AP priedu (C3) skiriasi, lyginant su intensyvumais, gautais cementinio akmens be priedo (C0) atveju. Cementiniame akmenyje susidariusiame vykstant hidratacijai 10 °C ir 30 °C temperatūrose kristalohidratus CAH_{10} ($d = 1,399$; $0,722$ nm), C_3AH_6 , ($d = 0,513$; $0,348$ nm) ir AH_3 , ($d = 0,484$; $0,378$ nm) atitinkančių smailių intensyvumai yra didesni, o nesureagavusių cemento mineralus CA ($d = 0,297$; $0,192$ nm) ir CA_2 ($d = 0,349$; $0,259$ nm) atitinkančių smailių intensyvumai mažesni, negu bandinių be priedo (3.7 pav. a, c).

Kaip rodo kalorimetriniai tyrimai (3.5 pav.), AP priedas 20 °C temperatūroje lėtina hidrataciją. Dėl to 20 °C temperatūroje kietėjusioje kompozicijoje su AP priedu kristalohidratus CAH_{10} ($d = 1,399$; $0,722$ nm) ir C_2AH_8 ($d = 1,042$; $0,522$ nm) atitinkančių smailių intensyvumai atitinkamai mažesni, o nesureagavusių cemento mineralus CA ($d = 0,297$; $0,192$ nm) ir CA_2 ($d = 0,349$;

0,259 nm) atitinkantys smailių intensyvumai didesni nei kontrolinio bandinio atveju (3.7 pav. b).



3.7 pav. Cementinio akmens C0 (1) ir C3 (2) rentgenogramos po 3 parų kietėjimo skirtingose temperatūrose: a – 10 °C, b – 20 °C, c – 30 °C;

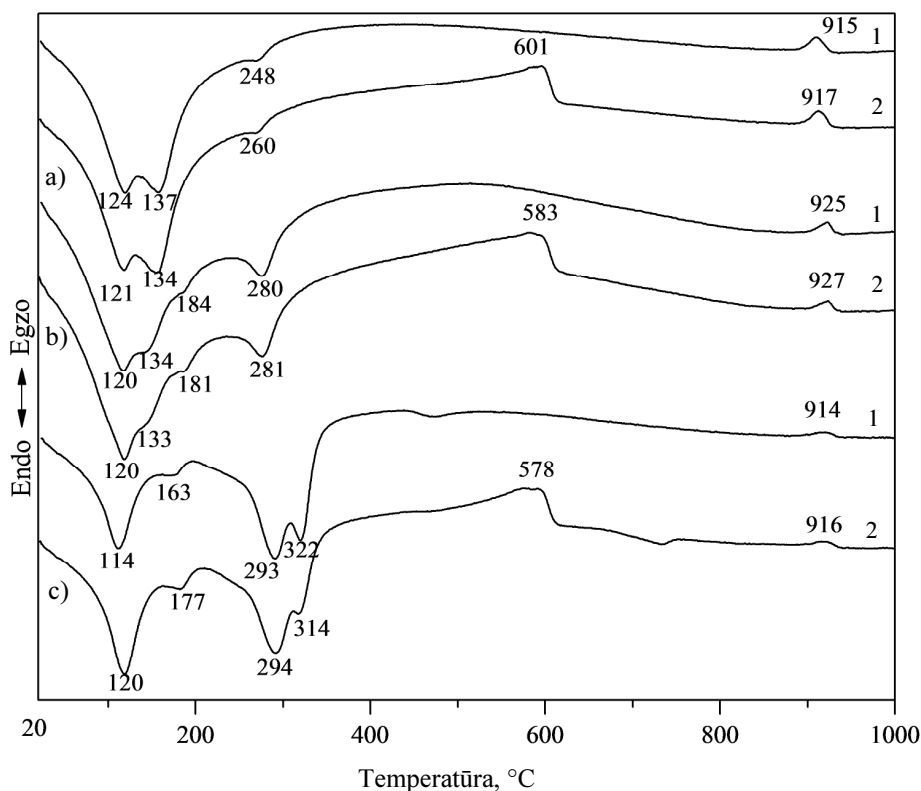
□ – CAH₁₀; * – C₂AH₈; o – C₃AH₆; x – AH₃; + – CA; # – CA₂

Fig. 3.7. X-ray diffraction patterns of cement stone C0 (1) and C3 (2) after 3 days hardening at different temperatures: a – 10 °C, b – 20 °C, c – 30 °C;

□ – CAH₁₀; * – C₂AH₈; o – C₃AH₆; x – AH₃; + – CA; # – CA₂

Termografiniai cementinio akmens tyrimai

DTA kreivės (3.8 pav.) rodo, kad 10 °C temperatūroje kietėjusių bandinių atveju buvo gauti 3 endoterminiai efektai – apie 120 °C, 134–137 °C ir 250–260 °C; 20 °C ir 30 °C temperatūrose kietėjusių kompozicijų atveju – 4 endoterminiai efektai: kietėjusių 20 °C temperatūroje – 120 °C, 134 °C, 180 °C ir 280 °C; 30 °C temperatūroje – 110–120 °C, 160–180 °C, 290 °C ir 310–320 °C. Matoma, kad kompozicijoje su AP priedu (C3) endoterminių efektų maksimumus atitinkančios temperatūros šiek tiek skiriasi (1–12 °C) nuo kontrolinių bandinių (C0), kai kietėjimo temperatūra buvo 10 °C ir 30 °C, bet beveik nesiskiria, kai bandinių kietėjimo temperatūra buvo 20 °C.



3.8 pav. Cementinio akmens C0 (1) ir C3 (2) DTA kreivės po 3 parų kietėjimo skirtingose temperatūrose: a – 10 °C, b – 20 °C, c – 30 °C

Fig. 3.8. DTA curves for cement pastes C0 (1) and C3 (2) after 3 days hardening at different temperatures: a – 10 °C, b – 20 °C, c – 30 °C

Hidratinių fazių, kurioms dehidratuojant gaunami prieš tai išvardyti endoterminiai efektai, sudėtį galima paaiškinti, remiantis literatūros duomenimis (1.4 poskyrys) ir gautais rentgenografiniais tyrimų rezultatais.

Pirmojo endoterminio efekto maksimumo temperatūra bandinių, kietėjusių 10 °C temperatūroje, yra tokia: kontrolinio (C0) 124 °C, su AP priedu (C3) 121 °C. Šiose temperatūrose (pagal Nishikawa 1984; Ukrainczyk *et al.* 2007) dehidratuoja CAH_{10} . Tai patvirtina ir rentgenografiniai tyrimų rezultatai (3.7 pav. a). Antrasis endoterminis efektas C0 atveju gautas 137 °C temperatūroje, o C3 atveju – 134 °C temperatūroje. Atsižvelgiant į darbe (Ukrainczyk *et al.* 2007) cituojamos literatūros duomenis, šis efektas gali būti priskirtas gelinio AH_3 dehidratacijai. Trečiasis endoterminis efektas 248 °C ir 260 °C temperatūrose galėtų atitikti mažo kristališkumo laipsnio AH_3 skilimą atitinkamai C0 ir C3 bandiniuose. Ir gelinis, ir mažo kristališkumo laipsnio AH_3 rentgenografiniais tyrimais neidentifikuojami (3.7 pav. a).

Bandinių, kietėjusių 20 °C temperatūroje, pirmo endoterminio efekto maksimumo temperatūra abiem atvejais yra 120 °C. Tai rodo, kad įvyko CAH_{10} (identifikuotas rentgenografiniuose tyrimuose) dehidratacija (3.7 pav. b). Antras nežymus endoterminis efektas, kurio maksimumas ~134 °C temperatūroje, fiksuojamas abiejose kompozicijose. Atsižvelgiant į literatūros duomenis, matyt, vyksta gelinio AH_3 dehidratacija. Endoterminiai efektai 280 °C ir 281 °C temperatūrose rodo mažo kristališkumo laipsnio AH_3 skilimą. Kaip jau buvo minėta prieš tai, tokio kristališkumo hidratai sunkiai identifikuojami rentgenogramose (3.7 pav. b). Mažas endoterminis efektas DTA kreivėse, gautas 181 °C ir 184 °C temperatūrose, liudija apie hidratuotuose bandiniuose esančio mažo C_2AH_8 kiekio dehidrataciją (šią fazę atitinkančios smailės mažas intensyvumas identifikuotas ir rentgenogramoje) (3.7 pav. b).

Bandinių, kietėjusių 30 °C temperatūroje, pirmo endoterminio efekto maksimumo temperatūros siekia 114 °C ir 120 °C, o antro endoterminio efekto maksimumo temperatūros siekia 163 °C ir 177 °C. CAH_{10} šiose kompozicijose rentgenografiniais tyrimais neidentifikuotas (3.7 pav. c). Tai patvirtina ir Pacewska *et al.* (2012) darbas, kuriame parodyta, kad vykstant AC hidratacijai 30 °C temperatūroje CAH_{10} fazė nesusidaro. Tačiau rentgenografiškai identifikuotas C_2AH_8 (3.7 pav. c). Tai reiškia, kad šių DTA efektų temperatūros atitinka C_2AH_8 dehidratacijos temperatūras. Trečiasis endoterminis efektas 293–294 °C temperatūrų intervale atitinka kristalinio AH_3 (gibsito) dehidrataciją, o ketvirtasis endoterminis efektas 314 °C ir 322 °C temperatūrose rodo C_3AH_6 kristalohidratų skilimą. C_2AH_8 , C_3AH_6 ir AH_3 aiškiai matomi ir atitinkamų kompozicijų rentgenografinėse kreivėse (3.7 pav. c).

Visose DTA kreivėse pastebimas egzoterminis efektas 915–927 °C temperatūrų intervale. Šiose temperatūrose vyksta cemento mineralų kristalizacija dehidratuotoje sistemoje (Goberis *et al.* 1999).

Bandinių su AP priedu DTA kreivėse nustatytas dar vienas egzoterminis efektas 578–601 °C temperatūriniame intervale, kurį galima priskirti AP išdegimui.

Svarbu pažymėti tai, kad DTA kreivės labai akivaizdžiai rodo AH_3 kristališkumo didėjimą kylant hidratacijos temperatūrai, o esant tai pačiai hidratacijos temperatūrai, didesnio AH_3 kiekio susidarymą bandiniuose su AP priedu 10 °C ir 30 °C temperatūrose.

Anglies pluošto poveikis cementinio akmens mikrostruktūrai

Kaip rodo 3.1.1 poskyryje pateikti SEM tyrimų rezultatai, hidratuotame cementiniame akmenyje, priklausomai nuo aplinkos temperatūros, susidaro skirtingi kristalohidratai. Kai kurie iš jų matomi bandinių mikrostruktūroje, pateiktoje 3.9 paveiksle.

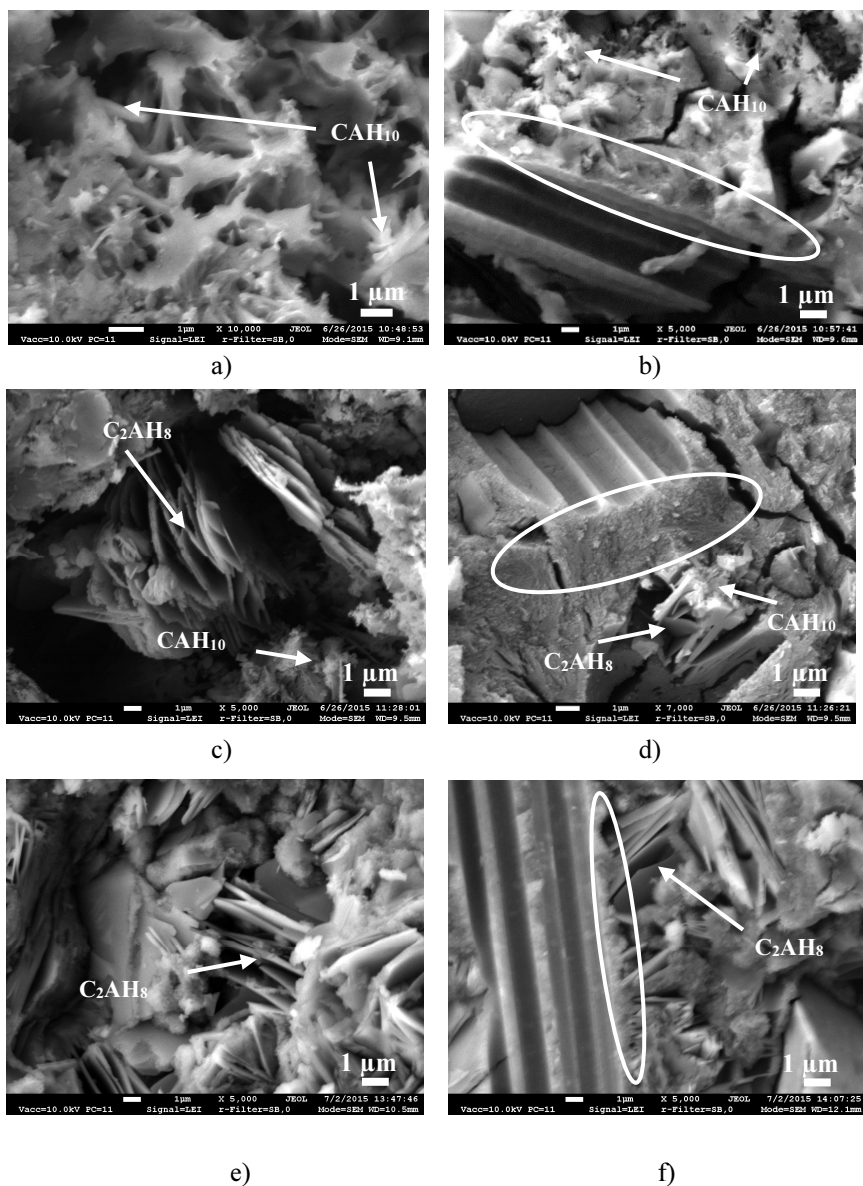
10 °C aplinkos temperatūroje kietėjusio kontrolinio bandinio (C0) mikrostruktūroje stebimi gausiai susidarę heksagonalinės prizmės formos CAH_{10} kristalai (3.9 pav. a). Palyginus 3.1.1 poskyryje pateiktą 3.2 paveiksle (a) kristalų nuotrauką su 3.9 paveiksle (a) pateiktąja, matoma, kad pastarojoje CAH_{10} kristalų formos nėra taip aiškiai išreikštos, kadangi skiriasi tiriamų cementinių kompozicijų V/C ir kietinimo temperatūros.

Hidratuotos 20 °C temperatūroje cementinės kompozicijos mikrostruktūroje yra susiformavę plokštelių pavidalo C_2AH_8 ir prizmės formos smulkūs CAH_{10} kristalai (3.10 pav. c). Tokios kristalų formos hidratacijos produktai stebimi tik atskirose zonose – šalia didelių porų. Kitose zonose stebimi ištisiniai plotai, kuriuose nesimato jokių aiškios formos kristalų. Tokius plotus sudaro hidratai ir nesureagavę cemento mineralai, kuriuos sujungia amorfinės būklės AH_3 .

30 °C temperatūroje hidratuoto bandinio struktūroje (3.9 pav. e) dominuoja plokštelių pavidalo C_2AH_8 kristalai.

Cementinio akmens su AP priedu mikrostruktūroje matomi tokios pat formos kristalohidratai (3.10 pav. b, d, f), kaip kontrolinio bandinio atveju, hidratuoto atitinkamose temperatūrose. Reikia pažymėti, kad sukietėjusio cementinio akmens rišamosios medžiagos sąlyčio zonoje su AP plaušeliu susidaro sutankintos hidratinės mikrozonos, apgaubiančios plaušelį.

Apibendrinant 3.1 poskyrio tyrimo rezultatus galima teigti, kad AP priedas turi įtakos AC hidratacijai (keičia hidratacijos kinetiką, didina šilumos išsiskyrimą ir hidratacijos produktų kiekį), taip pat skatina sutankintų hidratinių mikrozonų formavimąsi aplink plaušelius.



3.9 pav. Cementinio akmens C0 (a, c, e) ir C3 (b, d, f) mikrostruktūra po 3 parų kietėjimo esant skirtingoms temperatūroms: a, b – 10 °C; c, d – 20 °C; e, f – 30 °C; sutankintos mikrozonos pažymėtos elipse

Fig. 3.9. The microstructure of cement stone C0 (a, c, e) and C3 (b, d, f) after 3 days hardening at the different temperatures: a, b – 10 °C; c, d – 20 °C; e, f – 30 °C; densified microzones marked by ellipse

3.2. Anglies pluošto priedo įtaka rišiklio struktūrai ir savybėms

Šiame poskyryje pateikiami tyrimų rezultatai rišiklio M1, kuris buvo pagamintas iš AC, SiO₂ mikrodulkių, reaktyvaus Al₂O₃, kalcinuoto Al₂O₃, malto šamoto, kompozicinio deflokulianto (FS20 ir NT) ir AP priedo, bei šio rišiklio kontrolinio bandinio (M0), kietėjusių 20 °C temperatūroje (2.4 lentelė).

3.2.1. Anglies plaušelių ir jų sąlyčio su rišikliu kitimas

Nustatyta, kad po džiovinimo 110 °C temperatūroje rišiklyje M1 buvęs geras AP ir rišamosios medžiagos kontaktas (3.10 pav. a), po kaitinimo 400 °C temperatūroje, toks nebėra: AP plaušeliai yra atsokę nuo cementinės medžiagos ir susidarę apie 0,3 μm pločio tarpai (3.10 pav. b), plaušeliai yra susitraukę.

Iškaitinus rišiklį 500 °C temperatūroje, AP plaušeliai beveik suiro, vietomis matomi jų likučiai – ploni siūlai ir susiformavę mikrokanalai (3.10 pav. c).

Po kaitinimo 600 °C temperatūroje AP galutinai suiro ir jų buvimo vietose rišiklyje susidaro ~6 μm skersmens ir ~5 mm ilgio mikrokanalai (3.10 pav. d).

Galima taip pat pastebėti, kad tankiame, plaušelių apgaubiančiame medžiagos sluoksnyje vyrauja smulkiagrūdės dalelės (3.10 pav. e).

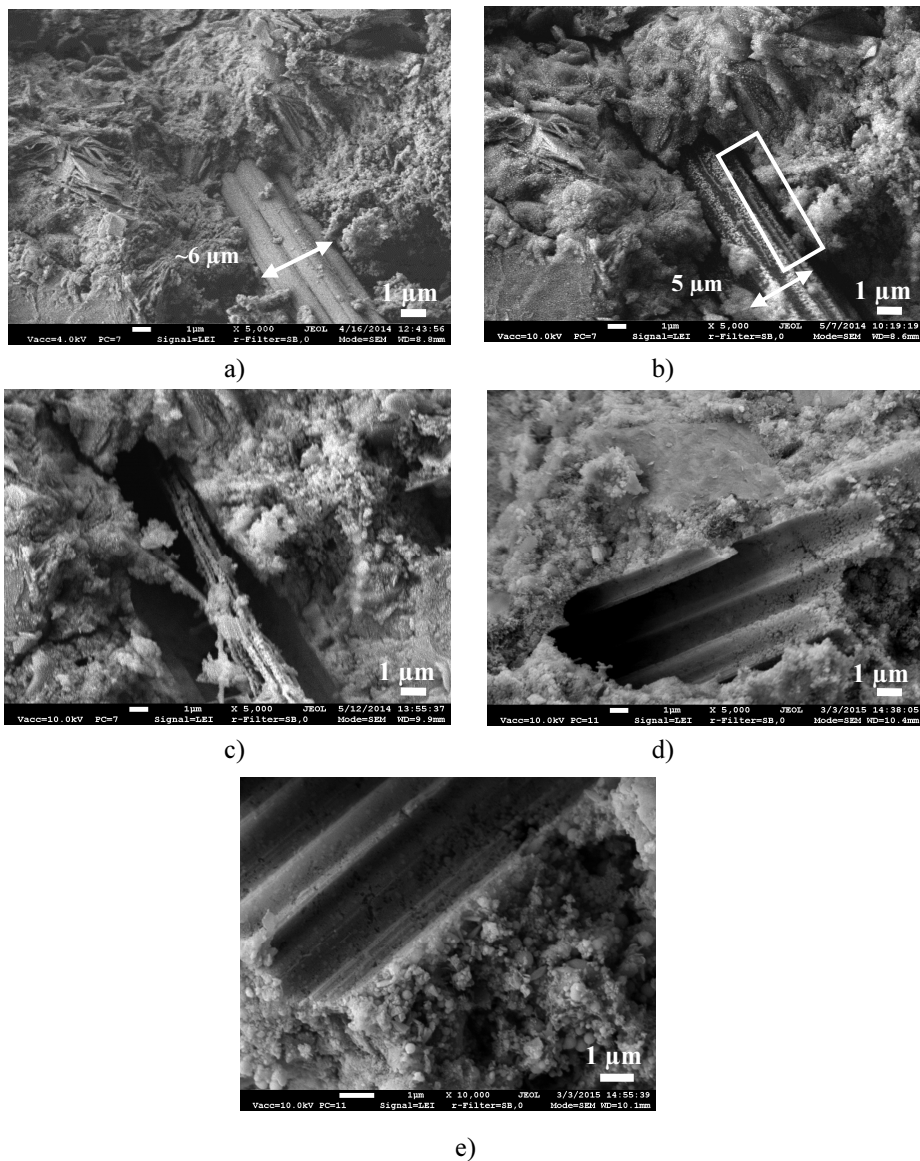
3.2.2. Anglies pluošto priedo įtaka rišiklio poringumui

Gyvsidabrio porozimetrijos tyrimų rezultatai, pateikti 3.11 paveiksle, rodo, kad rišiklio vidutinis poringumas keičiasi priklausomai nuo kaitinimo temperatūros ir nuo rišiklio sudėties. Nustatyta (3.11 pav.), kad rišiklio kontrolinio bandinio (M0) vidutinis poringumas po kaitinimo 400 °C temperatūroje, palyginus su vidutiniu poringumu apdorojus 110 °C temperatūroje, padidėjo nuo 21,1 iki 28,3 % (padidėjimas – 34 %), o po kaitinimo 800 °C temperatūroje sumažėjo iki 26,5 %. Rišiklio vidutinis poringumas po kaitinimo 400 °C temperatūroje padidėja dėl cemento hidratų skilimo ir rišiklyje atsiradusių mikroįtrūkių.

Esant 800 °C ir aukštesnei temperatūrai, medžiagoje jau gali vykti kietafazės reakcijos ir mineralų persikristalizavimas.

Priklausomai nuo rišiklio sudėties, poringumas gali ir padidėti, ir sumažėti (M0 rišiklio sumažėja).

Išdžiovinus 110 °C temperatūroje rišiklį M1 (AP dar nesuireęs) (3.10 pav. a) jo poringumas ~11 % mažesnis nei kontrolinio bandinio (M0) (3.11 pav.). Tai yra todėl, kad M1 rišiklyje aplink AP yra susiformavusios sutankintos hidratinės mikrozonos (3.9 pav. d), kurios išlieka ir po džiovinimo.

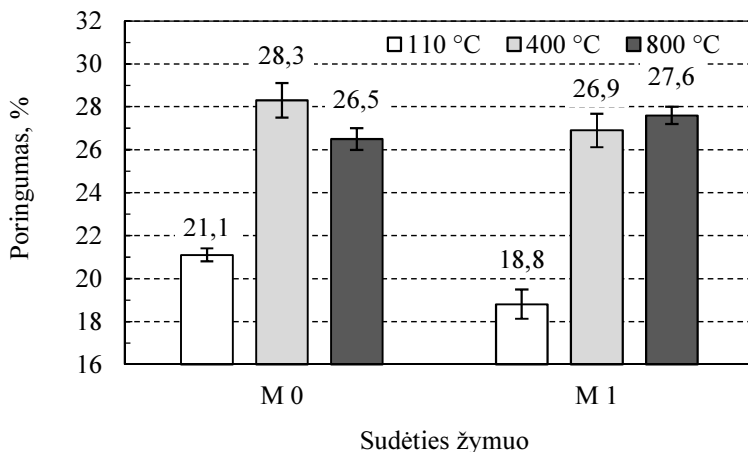


3.10 pav. Rišiklio su anglies pluošto priedu mikrostruktūra apdorojus skirtingose temperatūrose: a – 110 °C; b – 400 °C; c – 500 °C; d, e – 600 °C; susidaręs tarpas pažymėtas stačiakampiu

Fig. 3.10. The microstructure of binder with carbon fiber additive after thermal treatment at diffrent temperature: a – 110 °C; b – 400 °C; c – 500 °C; d, e – 600 °C; formed space marked by rectangle

Po M1 rišiklio kaitinimo 400 °C temperatūroje jo vidutinis poringumas, palyginus su tuo, kuris buvo po jo džiovinimo 110 °C temperatūroje padidėja nuo 18,8 iki 26,9 % (3.11 pav.). Vidutinio poringumo padidėjimas sudaro 43 %. Taip yra dėl to, kad 400 °C temperatūroje AP pradeda trauktis, tarp plaušelių paviršiaus ir rišiklio susidaro tarpų (3.10 pav. b). Dėl šios priežasties M1 rišiklio vidutinio poringumo padidėjimas yra didesnis nei aukščiau nurodytasis kontrolinio bandinio vidutinio poringumo padidėjimas (34 %) po kaitinimo 400 °C temperatūroje.

Po kaitinimo 800 °C temperatūroje, kai AP yra visiškai išdegę, M1 rišiklio poringumas 4 % didesnis nei kontrolinio bandinio, kaitinto šioje temperatūroje (3.11 pav.).



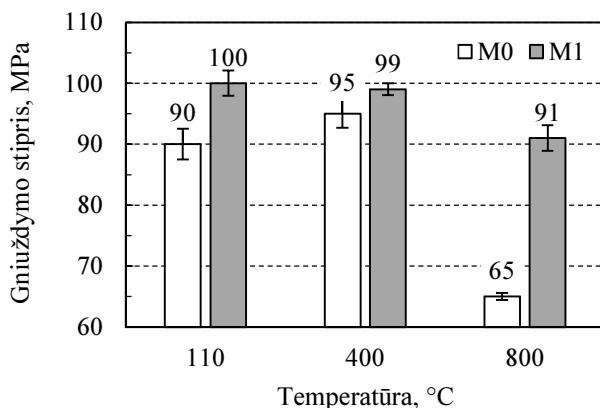
3.11 pav. Rišiklių M0 ir M1 vidutinis poringumas termiškai apdorojus skirtingose temperatūrose

Fig. 3.11. The average porosity of the binders M0 and M1 after their thermal treatment at different temperatures

3.2.3. Anglies pluošto priedo įtaka rišiklio gniuždymo stipriui

3.12 paveiksle pateikti rezultatai rodo, kad AP priedas turi teigiamos įtakos rišiklio vidutiniam gniuždymo stipriui. Palyginus su kontrolinės sudėties rišikliu, rišiklio M1 vidutinis gniuždymo stipris po džiovinimo 110 °C temperatūroje 11 %, po degimo 400 °C – 3 % ir 800 °C – 38 % didesnis, nei rišiklio be priedo.

Reikia pažymėti, kad, nepriklausomai nuo apdorojimo temperatūros, gautos aukštos rišiklio su AP priedu gniuždymo stiprio vidutinės vertės, kurios yra didesnės negu 90 MPa.



3.12 pav. Rišiklių M0 ir M1 vidutinis gniuždymo stipris termiškai apdorojus skirtingose temperatūrose

Fig. 3.12. The average compressive strength of binder M0 and M1 specimens after their thermal treatment at different temperatures

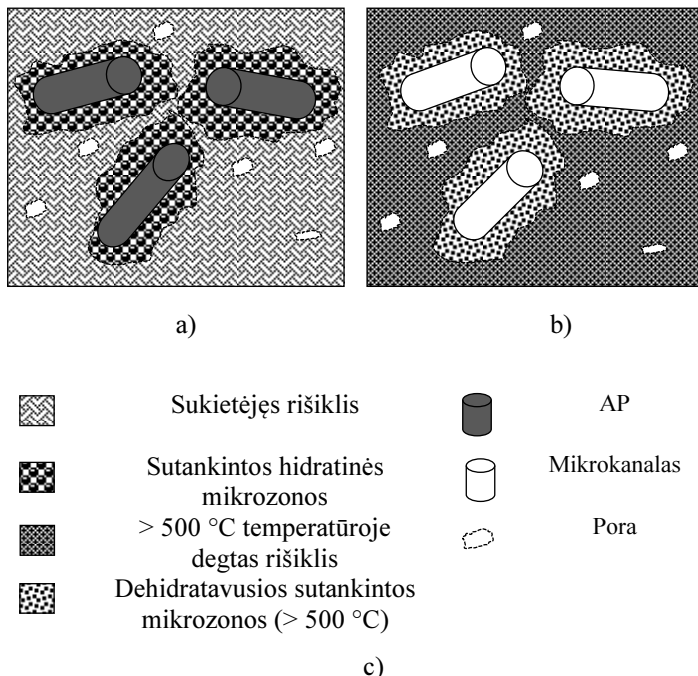
3.2.4. Rišiklio su anglies pluošto priedu mikrostruktūros formavimosi ir kitimo, priklausomai nuo apdorojimo temperatūros, schema

Remiantis ugniai atsparaus cementinio akmens (3.1 poskyris) ir ugniai atsparaus rišiklio (3.2 poskyris) tyrimų rezultatais, galima sudaryti tokią rišiklio su AP mikrostruktūros formavimosi ir kitimo nuo kaitinimo temperatūros schemą:

- kietėjimo metu anglies plaušelius apgaubiančiame rišiklio sluoksnyje formuojasi sutankintos hidratinės mikrozonos (3.13 pav. a);
- po degimo $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje rišiklyje formuojasi $\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ skersmens ir $\sim 5\text{ mm}$ ilgio mikrokanalai dėl AP išdegimo. Apgaubiančiame mikrokanalą rišiklio sluoksnyje išlieka sutankintos mikrozonos (3.13 pav. b). Atsižvelgiant į pateiktus 3.1 poskyryje tyrimo rezultatus, galima manyti, kad po dehidratacijos šiose hidratinėse mikrozonose buvusių hidratų formos išlieka nepakitusios. Išdegus AP, rišiklio poringumas yra didesnis, negu rišiklio be priedo, tačiau dėl sutankintų mikrozonų bandinių gniuždymo stipris yra gerokai didesnis negu kontrolinių bandinių.

Apibendrinant 3.2 poskyryje pateiktus tyrimų rezultatus galima teigti, kad AP priedas turi teigiamos įtakos tiriamojo rišiklio struktūrai ir mechaninėms savybėms. Tokiame rišiklyje sąlyčio su plaušelių paviršiumi vietose formuojasi

tankesnė struktūra, lemianti gniuždymo stiprio padidėjimą; rišiklio poringumas po kaitinimo 400 °C temperatūroje padidėja dėl AP susitraukimo, o 800 °C temperatūroje – dėl išdegimo.



3.13 pav. Ugniai atsparaus rišiklio su anglies pluošto priedu mikrostruktūros formavimosi schema: a – po kietėjimo; b – > 500 °C; c – žymenys

Fig. 3.13. The scheme of formation of the microstructure of the binder with carbon fiber additive: a – after hardening; b – > 500 °C; c – the legend

3.3. Pluoštinių priedų įtaka vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu užpildu savybėms

3.3.1. Anglies pluošto priedo įtaka betono fizikinėms ir mechaninėms charakteristikoms po kietėjimo ir termiškai apdorojus įvairiose temperatūrose

Rišiklio tyrimų rezultatai (3.2 poskyris) parodė, kad AP priedas turi teigiamos įtakos bandinių gniuždymo stipriui juos apdorojus termiškai. Panašūs rezultatai

gauti tiriant vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu bandinių gniuždymo stiprį (3.1 lentelė) po degimo 800 °C ir 1100 °C temperatūrose.

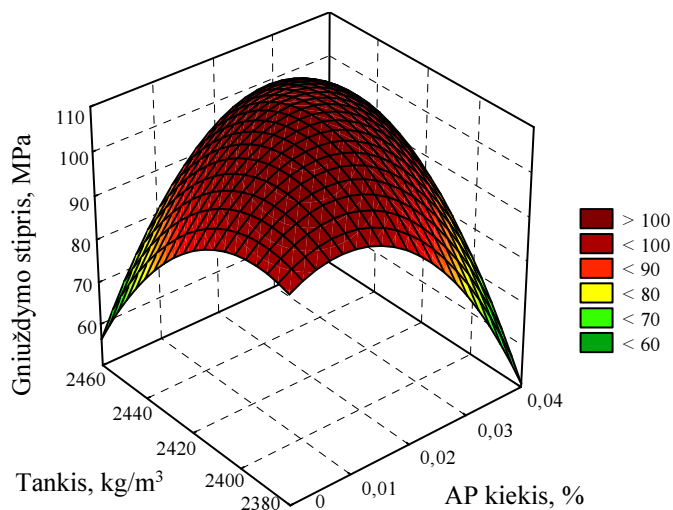
3.1 lentelė. Betono (B0, B1, B2, B3 ir B4) bandinių, termiškai apdorotų skirtingose temperatūrose, vidutinės tankio ir vidutinės gniuždymo stiprio vertės

Table 3.1. The average bulk density and average compressive strength of castable (B0, B1, B2, B3 and B4) samples after their firing at different temperatures

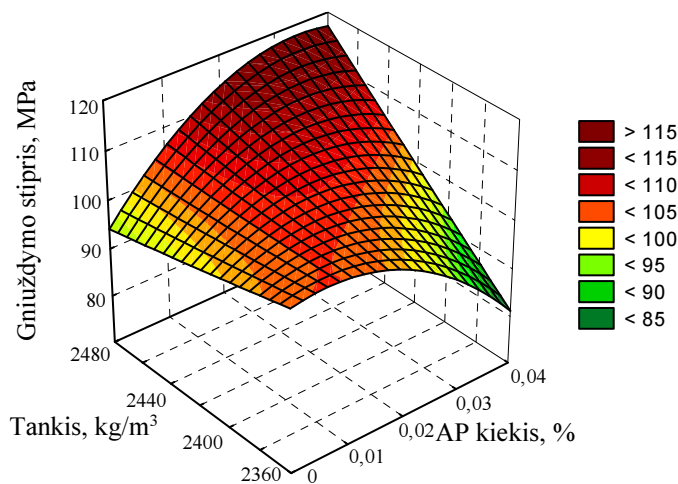
Savybės	Temperatūra, °C	Sudėties žymuo				
		B0	B1	B2	B3	B4
Tankis, kg/m ³	800 °C	2440	2450	2440	2400	2410
	1100 °C	2460	2450	2460	2400	2410
Gniuždymo stipris, MPa	800 °C	107	111	140	113	107
	1100 °C	96	104	112	98	96

Nustatyta, kad betonų su 0,01–0,03 % AP priedo kiekiu (B1–B3) gniuždymo stipris yra didesnis negu kontrolinio betono (B0) be AP priedo. Esant 0,04 % AP priedo kiekiui, betono B4 bandinių gniuždymo stiprio vertė yra analogiška kontrolinio betono be AP priedo (B0) gniuždymo stiprio vertei. Tyrimai rodo, kad didžiausiu gniuždymo stipriu (~140 MPa) pasižymi betonas su 0,02 % AP priedo (B2) kiekiu, jo gniuždymo stipris yra ~30 % ir ~17 % didesnis negu kontrolinio betono (B0) be AP priedo, po degimo 800 °C ir 1100 °C temperatūrose, atitinkamai. Betono B4 ir B5 bandinių gniuždymo stiprio sumažėjimas, esant didesniam AP priedo kiekiui (0,03 % ir 0,04 %) lyginant su betono B2 gniuždymo stipriu, gali būti susijęs su prastesniu jo pasiskirstymu betone, sutankintų hidratinių mikrozonų išsidėstymo netobulumu ir kt. veiksniais. Tai taip pat galėjo turėti įtakos šių betonų vidutiniam tankiui. Gautos betonų B3 ir B4 tankio vertės (3.1 lentelė) yra šiek tiek mažesnės (~2 %) lyginant su betonų B0–B2 tankio vertėmis. Norint tiksliau paaiškinti šį reiškinį, turėtų būti atlikti papildomi tyrimai.

Siekiant įvertinti AP priedo kiekio įtaką ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu gniuždymo stipriui, eksperimentinių duomenų pagrindu buvo nustatytas ryšys tarp AP kiekio (AP), tankio (ρ_1 ir ρ_2) ir betono gniuždymo stiprio termiškai apdorojus 800 °C (R_{gn1}) ir 1100 °C (R_{gn2}) temperatūrose, kurios išreiškiamos netiesinėmis regresinėmis lygtimis (3.1 ir 3.2). Šių priklausomybių grafinė interpretacija pateikta 3.14 paveiksle (a, b).



a)



b)

3.14 pav. Betono bandinių gniuždymo stiprio priklausomybės nuo anglies pluošto priedo kiekio ir tankio termiškai apdorojus įvairiose temperatūrose: a – 800 °C, b – 1100 °C

Fig. 3.14. Dependence of compressive strength on the carbon fiber additive and density of castable specimens after it firing at the different temperatures: a – 800 °C, b – 1100 °C

$$R_{gn1} = -53063,0 - 61561,0 \cdot AP + 44,45 \cdot \rho_1 - 49900,0 \cdot AP^2 - 0,009 \cdot \rho_1^2 + \\ + 26,21 \cdot AP \cdot \rho_1, \quad (3.1)$$

$$R_{gn2} = 186,87 - 22150,0 \cdot AP + 2,72 \cdot \rho_2 - 3,08 \cdot AP^2 - 0,0015 \cdot \rho_2^2 + \\ + 9,49 \cdot AP \cdot \rho_2. \quad (3.2)$$

Sudarytos 3.1 lygties standartinis nuokrypis $S_r = 8,65$ MPa; koreliacijos koeficientas $R = 0,872$; determinacijos koeficientas $R^2 = 0,826$; 3.2 lygties – $S_r = 2,42$ MPa; $R = 0,948$; $R^2 = 0,90$. Kadangi abiem atvejais koreliacijos koeficiento vertė yra teigiama ir artima vienetui, galima teigti, kad tarp nagrinėjamų rodiklių yra stiprus ryšys. Kuo determinacijos koeficiento vertė yra arčiau vieneto, tuo parinkta regresinė kreivė geriau tinka eksperimentiniams duomenims aprašyti.

Pirmu atveju, kai $R^2 = 0,826$, galima teigti, kad 82,6 % R_{gn1} (betono bandinių gniuždymo stiprio) verčių yra paaiškinamos nepriklausomais kintamaisiais AP (AP priedo kiekis) ir ρ_1 (tankis). Pagal gautus rezultatus galima prognozuoti 2380–2460 kg/m³ tankio intervale taškinę betono bandinių, kurių terminio apdorojimo temperatūra 800 °C, gniuždymo stiprio vertę su AP priedo 0–0,04 % kiekiu.

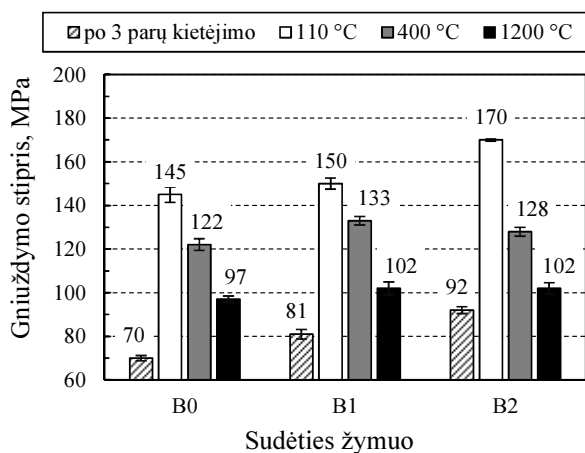
Antru atveju, kai $R^2 = 0,948$, galima teigti, kad 94,8 % R_{gn2} (betono bandinių gniuždymo stiprio) verčių yra paaiškinamos nepriklausomais kintamaisiais AP (AP priedo kiekis) ir ρ_2 (tankis). Pagal gautus rezultatus galima prognozuoti 2360–2480 kg/m³ tankio intervale taškinę betono bandinių, kurių terminio apdorojimo temperatūra 1100 °C, gniuždymo stiprio vertę su AP priedo 0–0,04 % kiekiu.

Atsižvelgiant į atliktus eksperimentinius tyrimų ir statistinių skaičiavimų rezultatus, tolesniuose tyrimuose naudojami betonai su 0,01 % ir 0,02 % AP priedo kiekiais.

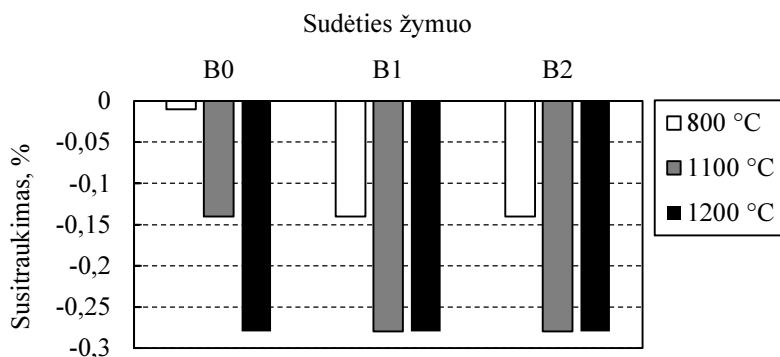
Tokių betonų su AP priedu (B2 ir B3) papildomi gniuždymo stiprio tyrimų rezultatai rodo (3.15 pav.), kad priklausomai nuo AP priedo kiekio jų gniuždymo stipris po 3 parų kietėjimo yra 15–30 % didesnis, palyginus su kontrolinio betono gniuždymo stipriu.

Dėl AP priedo betono gniuždymo stipris taip pat didėja ne tik po degimo 800 °C ir 1100 °C temperatūrose (3.1 lentelė), bet ir apdorojus kitose temperatūrose: 110 °C temperatūroje gniuždymo stipris didesnis 3,4 % ir 17,2 %; 400 °C – 4,9 % ir 9,0 %; 1200 °C – 4,9 % ir 5,2 % (3.15 pav.), atitinkamai betonų sudėtimis esant 0,01 % ir 0,02 % AP priedo kiekiui (B1, B2).

Reikia pažymėti, kad gana dideliu gniuždymo stipriu pasižymi ir kontrolinis betonas be AP priedo (B0): po 3 parų kietėjimo jo gniuždymo stipris yra 70 MPa, po terminio apdorojimo – > 95 MPa (3.1 lentelė, 3.15 pav.).



3.15 pav. Betono (B0, B1 ir B2) bandinių vidutinis gniuždymo stipris po 3 parų kietėjimo ir apdorojus įvairiose temperatūrose
Fig. 3.15. The average compressive strength of castable (B0, B1 and B2) samples after 3 day hardening and their firing at different temperatures

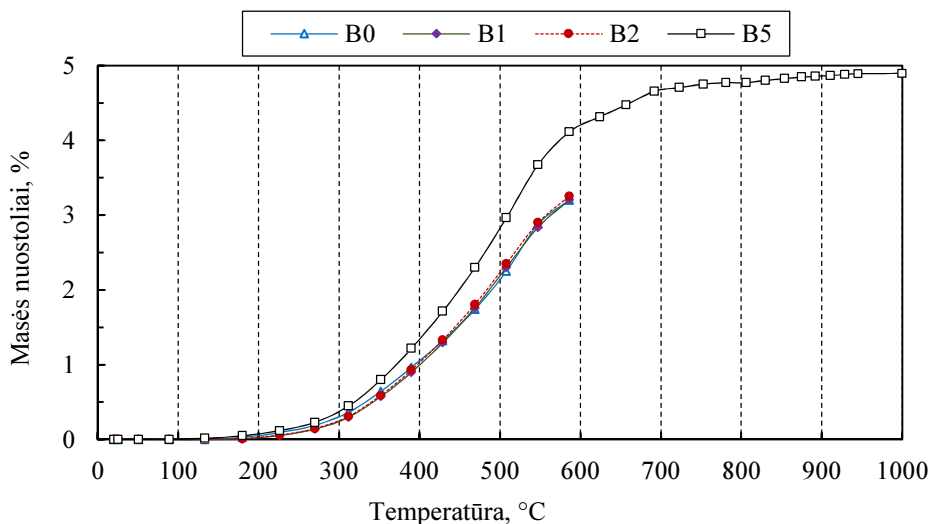


3.16 pav. Betono (B0, B1 ir B2) bandinių vidutinis susitraukimas apdorojus įvairiose temperatūrose
Fig. 3.16. The average shrinkage of castable (B0, B1 and B2) samples after their firing at different temperatures

Betono bandinių vidutinis susitraukimas po degimo 800–1200 °C temperatūrose svyruoja nuo 0 iki 0,28 % (3.16 pav.). Tai rodo, kad, panaudojant betone klinkerinį kalcio aluminatinį užpildą ir kompozicinį deflokuliantą, galima sumažinti tokio betono susitraukimą, palyginus su betonu, kuriame buvo naudojamas mulito užpildas, susitraukimu (> 0,7 %) (Pundienė *et al.* 2010).

3.3.2. Įvairių pluoštų įtaka betono atsparumui sprogstamajam irimui

B0–B2 betono bandinių po 3 parų kietėjimo atsparumo sprogstamajam irimui tyrimai parodė, kad keliant temperatūrą nuo 20 °C iki 1000 °C 20 °C/min ir 30 °C/min, betono bendiniai nesprogo. Tačiau keliant 40 °C/min greičiu, tiek kontrolinis bandinys (B0), tiek bandiniai su AP priedu (B1 ir B2) 600 °C temperatūroje sprogs. 3.17 paveiksle pateiktos tiriamų betono bandinių masės nuostolių kreivės nutrūksta sprogus betono bandiniams.

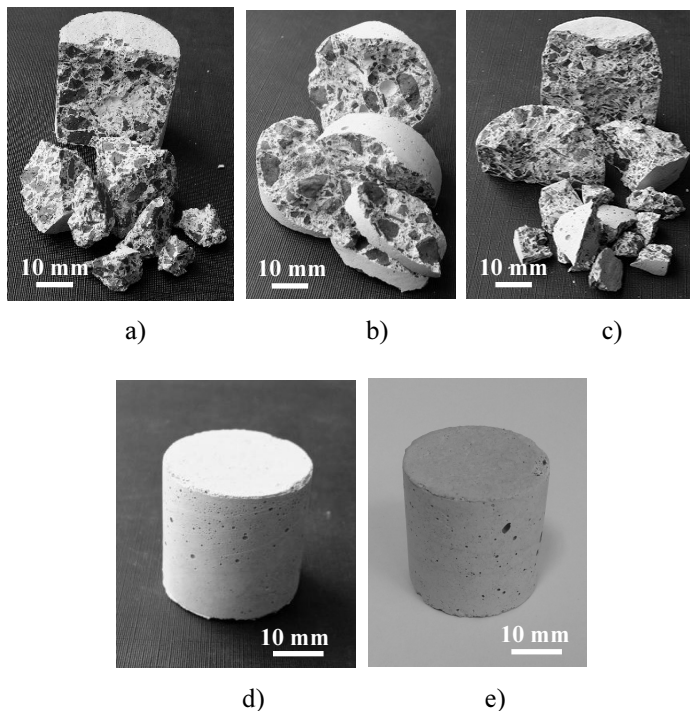


3.17 pav. Betono (B0, B1, B2, B3 ir B5) bandinių masės nuostolių kreivės keliant temperatūrą 40 °C/min greičiu

Fig. 3.17. The curves of castable (B0, B1, B2, B3 and B5) specimens mass losses when the temperature is increased with the rate of 40 °C/min

Po to, kai bandiniai buvo išimti iš krosnies, nustatyta, kad jie skilę į daug fragmentų (3.18 pav. a, b, c). Šių tyrimų rezultatai parodo, kad tiriamasis betonas yra jautrus pirmam kaitinimui ir tam tikrais kaitinimo režimais (esant 40 °C/min temperatūros kėlimo greičiui) gali sprogti. AP priedo teigiamos įtakos sprogstamajam irimui nenustatyta.

Masės nuostolių kreivės iki 600 °C temperatūros (3.17 pav.) rodo, kad vandens pašalinimas iš betono su AP priedu ir kontrolinio bandinio yra praktiškai identiškas. Gauti tyrimų rezultatai liudija, kad AP neužtikrina vandens pašalinimo, išdega per vėlavai (> 400 °C), susidarant mažo skersmens (~6 μm) mikrokanalams.

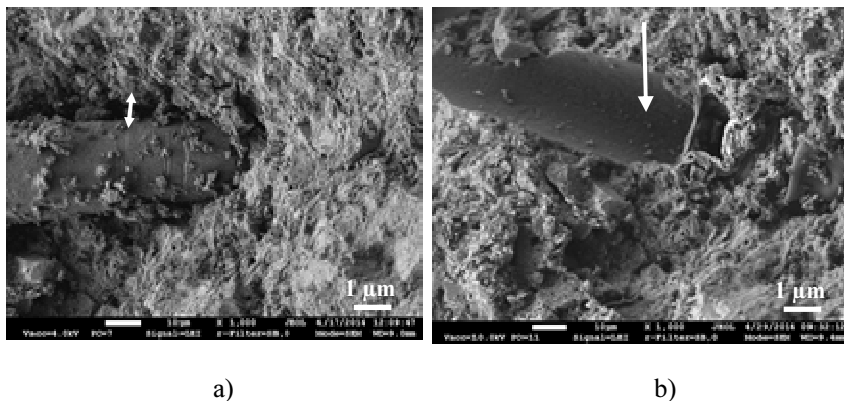


3.18 pav. Tiriamų betono bandinių vaizdas atlikus sprogstamojo irimo bandymą: a – B0, b – B1, c – B2, d – B5, e – B6

Fig. 3.18. The castable specimens after test on resistance to explosive spalling: a – B0, b – B1, c – B2, d – B5, e – B6

Siekiant padidinti tiriamojo betono atsparumą sprogstamajam irimui ir sudaryti didesnio skersmens ($\sim 20\ \mu\text{m}$) mikrokanalus, buvo panaudotas PP priedas, suyrantis žemoje temperatūroje. Betono bandinių su PP priedu sudėtis pateikta 2.4 lentelėje. Nustatyta, kad bandiniai su PP priedu (B5) nesprogsta ir lieka nepažeisti, kaitinant juos iki $1000\ ^\circ\text{C}$ temperatūros (3.18 pav. d). Kaip rodo 3.17 pav., vandens garai iš betono su PP (B5), $250\text{--}600\ ^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale pašalinama greičiau nei iš betono bandinių su AP priedu.

Mikroskopiniai betono su PP priedu tyrimai parodė, kad jau $110\ ^\circ\text{C}$ temperatūroje PP pradeda trauktis (tarp PP ir rišiklio susidaro $\sim 1\ \mu\text{m}$ pločio tarpai) (3.19 pav. a), o aukštesnėje temperatūroje ($\sim 170\ ^\circ\text{C}$), išsilydžius PP, lieka $\sim 20\ \mu\text{m}$ skersmens (3.19 pav. b) ir $\sim 5\ \text{mm}$ ilgio mikrokanalai.



3.19 pav. Rišklio su polpropileno pluošto priedu struktūra apdorojus temperatūrose: a – 110 °C, b – 170 °C

Fig. 3.19. The microstructure of binder with polypropylene fiber after thermal treatment at: a – 110 °C, b – 170 °C

Sprogstamojo irimo bandymai parodė, kad betono bandiniai su mišriu pluošto priedu taip pat nesprogsta (3.18 pav. e), nes kai išsilydo PP, susidariusių mikrokanalų pakanka tam, kad iš betono laisvai pasišalintų vandens garai.

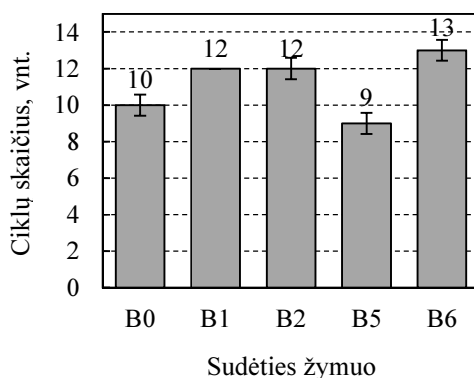
3.3.3. Betono terminio patvarumo tyrimai

Betono terminis patvarumas nustatytas cikliška kaitinant bandinius 950 °C temperatūroje ir aušinant vandenyje.

Nustatyta, kad betono bandinių su AP priedu (B1, B2) vidutinis terminis patvarumas siekia 12 ciklų, t. y. 20 % didesnis nei kontrolinio betono be pluošto priedo (B0) (3.20 pav.). PP priedas sumažino betono (B3) vidutinį terminį patvarumą (10 %), palyginus su kontroliniu betonu. Didžiausia vidutinė terminio patvarumo reikšmė (13 kaitinimo-aušinimo ciklų) gauta betone B4 panaudojus mišrų pluošto priedą. Matyt, tam turi įtakos skirtingo skersmens mikrokanalų, jų kiekio susidarymas betono rišklio mikrostruktūroje.

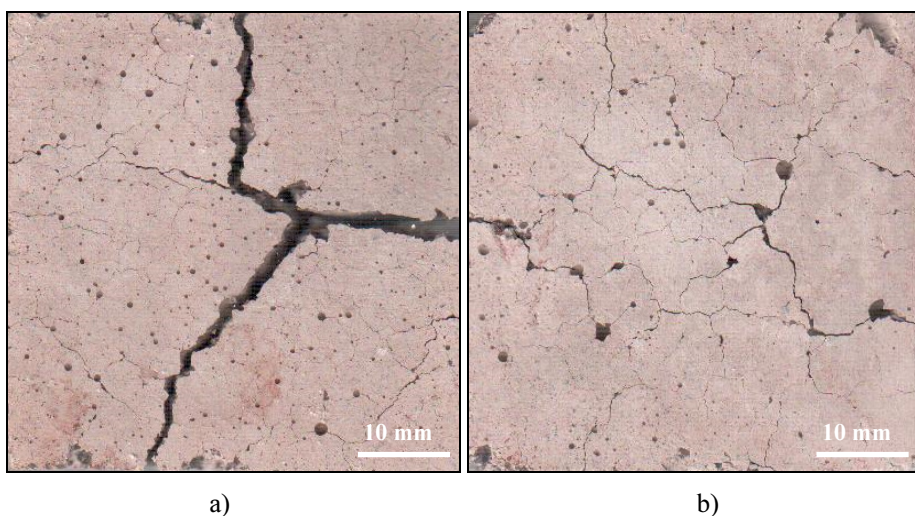
Reikia pažymėti, kad nustatytas skirtingas įtrūkių pobūdis bandinių paviršiuje po tam tikro ciklų skaičiaus, priklausomai nuo betono sudėties. B0 betono bandinių paviršiuje po 6 terminių ciklų atsiranda stambių įtrūkių (3.21 pav. a). Nepriklausomai nuo panaudoto pluošto tipo, B1–B4 betono bandinių paviršiuje formuojasi būdingas smulkių įtrūkių tinklas (3.21 pav. b).

Matyt, cikliška veikiant betoną, jame gali formuotis fragmetinė struktūra, kuri didina terminį betonų su AP priedu patvarumą.



3.20 pav. Betono (B0, B1, B2, B5 ir B6) bandinių vidutinis terminis patvarumas, kaitinimo-aušinimo ciklais

Fig. 3.20. Average thermal shock resistance of castable (B0, B1, B2, B5 and B6) samples after their heating-cooling, the number of cycles



3.21 pav. Betono bandinių paviršius po 6 terminių ciklų:
a – B0, b – B1–B4 bandiniams būdingas paviršiaus vaizdas

Fig. 3.21. Surfaces of castable samples after 6 thermal cycles:
a – B0, b – typical image of the surface of B1–B4

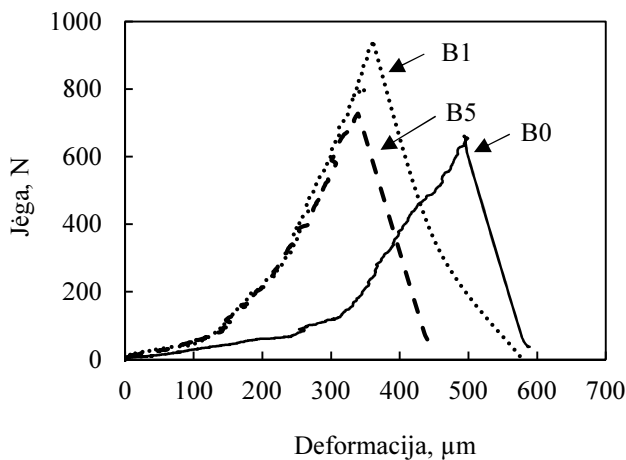
Eksperimentiškai gauti terminio patvarumo tyrimų rezultatai buvo patikrinti, papildomai apskaičiavus terminio patvarumo kriterijus R_t ir R_{st} (2.2 ir 2.3 formulės). Skaičiavimams atlikti nustatytos reikalingos betono charakteristi-

kos (3.3 lentelė) ir apskaičiuota irimo energija (2.4 formulė) iš eksperimentiškai gautų kreivių (3.22 pav.).

3.3 lentelė. Tiriamų betono (B0, B1 ir B5) bandinių charakteristikos po degimo 950 °C temperatūroje

Table 3.3. Properties of castable (B0, B1 and B5) samples after heating at a temperature of 950 °C

Charakteristika	Sudėties žymuo		
	B0	B1	B5
Tankis, kg/m ³	2440	2450	2440
Lenkimo stipris, MPa	17,3	19,2	20,4
Ultragarso impulso sklaidimo greitis, m/s	4830	4930	4730
Jungo modulis, GPa	47,2	50,4	47,5
Linijinis terminio plėtimosi koeficientas, (°C ⁻¹)	7,4		



3.22 pav. Eksperimentiškai nustatytos jėgos ir deformacijos kreivės lenkiant

Fig. 3.22. Experimentally obtained force and strain curves under bend

Gautos irimo energijos ir terminio patvarumo reikšmės pateiktos 3.4 lentelėje. Nustatyta, kad betono (B1) su AP priedu apskaičiuotos terminio patvarumo kriterijų reikšmės R_4 ir R_{st} yra didesnės, negu kontrolinės sudėties (B0) ir betono

su PP priedu (B5). Šie rezultatai sutampa su gautais eksperimentiniu būdu po betono bandinių kaitinimo ir aušinimo ciklų vandenyje.

3.4 lentelė. Tiriamų betono (B0, B1 ir B5) bandinių irimo energija ir terminio patvarumo kriterijai po degimo 950 °C temperatūroje

Table 3.4. Work of fracture and thermal shock resistance of castable (B0, B1 and B5) samples heated at temperature of 950 °C

Savybė	Sudėties žymuo		
	B0	B1	B5
Irimo energija, J/m ²	84,1	115	88
R_d , m	0,014	0,016	0,01
R_{st} , °C·m ^{1/2}	5,44	5,82	5,6

Apibendrinant 3.3 poskyrio tyrimų rezultatus, galima pažymėti, kad, panaudojus vidutinio cemento kiekio betone klinkerinį kalcio aluminatinį užpildą ir kompozicinį deflokuliantą, galima pasiekti tokių betono charakteristikų: gniuždymo stiprio – > 95 MPa; lenkimo stiprio – ≥ 17 MPa; susitraukimo – ≤ 0,28 %, terminio patvarumo – 10 ciklų (950 °C – vanduo); tankio – ~2450 kg/m³. AP priedas didina tokio betono stiprumo charakteristikų reikšmes ir jo terminį patvarumą. Nustatyta, kad vidutinio cemento kiekio betonas su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu yra jautrus sprogstamajam irimui. Tyrimai parodė, kad AP priedas neapsaugo betono nuo sprogimo.

Todėl atsparumui sprogstamajam irimui ir terminiam patvarumui padidinti betone turi būti naudojamas mišrus AP ir PP priedas (3.17 pav. ir 3.19 pav.).

3.4. Malto kvarcinio smėlio priedo įtaka betono eksploatacinėms savybėms

Tiriamąjį ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu atsparumui šarminių junginių poveikiui padidinti buvo panaudotas malto kvarcinio smėlio (MKS) priedas. Buvo įvertinta jo įtaka betono atsparumui šarminių junginių poveikiui, mechaninėms savybėms, terminiam patvarumui, atsparumui abrazyviniam dilimui ir panaudojimo temperatūrai.

3.4.1. Betono atsparumo šarminių junginių poveikiui tyrimai

Tiriamuosiuose betonuose malto kvarcinio smėlio kiekis siekė 2,5 % ir 5 %. Palyginimui buvo ištirti plačiai Lietuvos energetikos įmonėse katilų išklojose

naudojami komerciniai aliumosilikatiniai gaminiai: šamoto plyta (ŠP) ir šamoto betonas (ŠB). Tirtų medžiagų charakteristikos pateiktos 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. Įvairių ugniai atsparių medžiagų charakteristikos

Table 3.5. Characteristics of different refractory materials

Charakteristika		Sudėties žymuo				
		ŠP	ŠB	B6	B7	B8
Cheminė sudėtis, masės %	Al ₂ O ₃	42,0	45,7	42,9	41,8	40,9
	SiO ₂	38,8	43,6	25,5	27,3	29,0
	CaO	-	7,6	27,3	26,6	26,0
Gniuždymo stipris*, MPa		45	53	115	115	114
Atviras poringumas*, %		19	27,4	14	14	14
Tankis*, kg/m ³		2250	2070	2460	2450	2420
Susitraukimas, %		-	0,2	0,28	0,28	0,28
Terminis patvarumas, ciklų skaičius (vnt.)		16	19	13	10	8

* – betonų charakteristikos, nustatytos po degimo 1100 °C temperatūroje

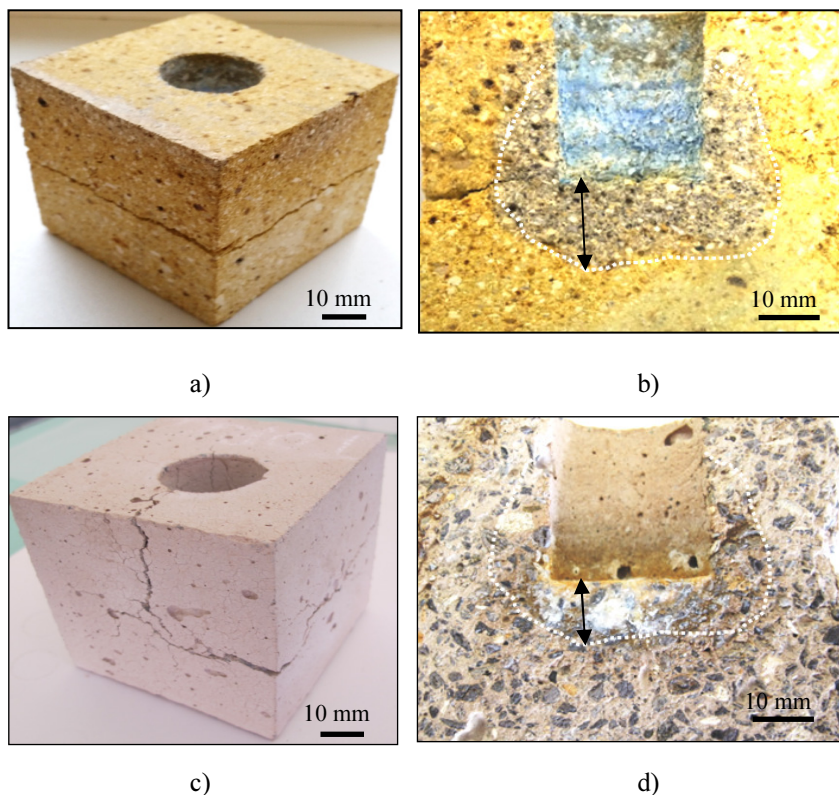
Bandinių, gautų atlikus atsparumo šarminių junginių poveikiui bandymus su kalio karbonato druska (K₂CO₃) tiglio metodu, makroskopinis įvertinimas pateiktas 3.6 lentelėje. Nustatyta, kad komercinių aliumosilikatinių gaminių (ŠP ir ŠB) bandiniai įtrūko po 1 ciklo (3.23 pav. a, c) ir skilo į keletą fragmentų po 2 ciklų su K₂CO₃. Nagrinėjant per cilindro kiaurymes perpjautų bandinių pjūvio paviršiaus vaizdus (3.23 pav. b, d), galima pastebėti pakitusias dėl šarminio poveikio zonas (įsigėrimo gylis: ŠP – ~15 mm, ŠB – ~11 mm).

3.6 lentelė. Makroskopinis įvairių ugniai atsparių medžiagų, paveiktų K₂CO₃, įvertinimas

Table 3.6. Macroscopic assessment of different refractory materials affected by K₂CO₃

Makroskopinis įvertinimas	Sudėties žymuo				
	ŠP	ŠB	B6	B7	B8
Ciklų skaičius, sukėlęs didesnių nei 0,4 mm pločio įtrūkių atsiradimą	1	1	1	3	5
Ciklų skaičius, sukėlęs bandinio suskilimą į du ar daugiau fragmentų	2	2	3	6	8

Šiame darbe tiriamas betonas su klinkeriniu kalčio aluminatiniu užpildu bei mišriu AP ir PP priedu atsparumo šarminių junginių poveikiui bandymo metu suskilo į atskirus fragmentus po 3 ciklų (3.6 lentelė), betonas su MKS priedu (B7, B8), priklausomai nuo jo kiekio – po 6–8 ciklų.

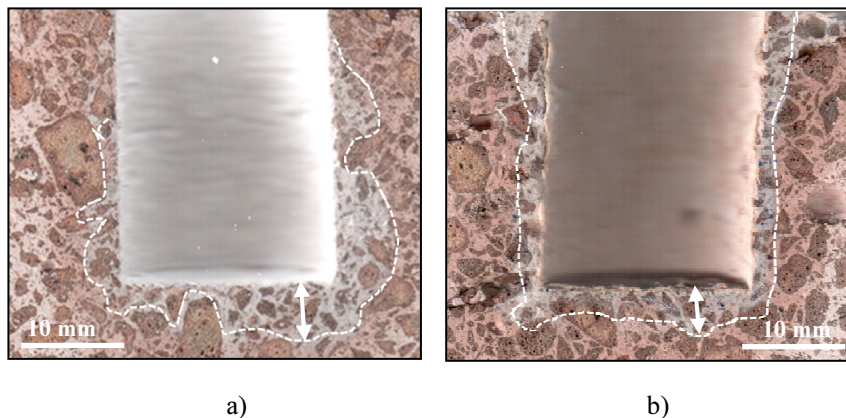


3.23 pav. Komercinių tiriamųjų gaminių bandinių vaizdas atlikus atsparumo šarminių junginių poveikiui bandymus: a, c – atsiradus didesniems nei 0,4 mm pločio įtrūkiams; b, d – bandinių pjovimo paviršiaus vaizdas po vieno ciklo; a, b – ŠP; c, d – ŠB

Fig. 3.23. The view of specimens of commercial products after the tests with alkali compounds: a, c – appearance of over 0.4 mm wide cracks; b, d – the section view of the specimens after one cycle; a, b – chamotte brick; c, d – chamotte castable

Analizuojant betono be priedo (B6) ir su MKS priedu (B8) perpjautų bandinių pjovimo paviršiaus vaizdus (3.24 pav.), pastebėta, kad kalio karbonato druskos skilimo produktai jau po pirmojo ciklo lengvai skverbiasi į betono be priedo struktūrą (panašiai kaip ir komercinių medžiagų atveju) (3.23 pav. b, d). Kai be-

tone (B8) buvo naudojamas MKS priedas, kalio karbonato druskos skilimo produktai sunkiau skverbėsi į medžiagos B6 struktūrą. Po 3 ciklų pastebimas susidarys 2–3 mm apsauginis sluoksnis (vietomis iki 8 mm), sulaikantis kalio karbonato druskos skilimo produktų skverbimąsi (gilyn) į medžiagą (3.24 pav. b). Tai padidina šio betono bandinių atsparumą šarminių junginių poveikiui, bandiniai suskyla tik po 8 ciklų. Apsauginis sluoksnis, matyt, susidaro reaguojant MKS (SiO_2) ir kalio karbonato druskai.



3.24 pav. Betonų bandinių pjūvio paviršiaus vaizdas po kaitinimo 1100 °C temperatūroje su K_2CO_3 : a – betonų bandinys B6 po 1 ciklo; b – betonų bandinys B8 po 3 ciklų

Fig. 3.24. The view of sections of castable specimens after firing at the temperature of 1100 °C with K_2CO_3 : a – B6 after 1 cycle; b – B8 after 3 cycles

Fazinė tiriamųjų bandinių sudėtis po degimo 1100 °C temperatūroje ir po atsparumo šarminių junginių poveikiui bandymo su K_2CO_3 tabletės metodu toje pačioje temperatūroje pateikta 3.7 lentelėje (rentgenogramos pateiktos A ir B prieduose). Komerciniame šamotiniame betone (ŠB) po degimo 1100 °C temperatūroje identifikuoti šie mineralai: gelenitas (C_2AS), mulitas ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), kvarcas (SiO_2); šamotinėje plytoje (ŠP) – anortitas ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), mulitas, kristobalitas (SiO_2). Atlikus atsparumo šarminių junginių poveikiui bandymą, abiejuose medžiagose identifikuoti susidarę nauji produktai – lauko špatai ir leucitas. Tiriamuose betonuose be priedo (B6) ir su MKS (B8) priedu identifikuotas naujas produktas – leucitas. Dėl pastarojo susidarymo įvyksta vadinamasis šarminis sproginimas (Scudeller *et al.* 1990) – porėtesnės struktūros formavimasis, mikroįtrūkių susidarymas ir medžiagos irimas.

Gauti tyrimų rezultatai rodo, kad tiriamasis betonas su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu (B6) nėra atsparus šarminių junginių poveikiui. MKS

priedas nestabdo naujų produktų susidarymo, tačiau šis priedas lėtina kalio karbonato druskos skilimo produktų skverbimąsi į betoną, greičiausiai dėl skystosios klampios fazės susidarymo. Ši fazė užpildo paviršines poras, taip susiformuoja apsauginis sluoksnis, kuris stabdo šarminių junginių skverbimąsi gilyn į bandinį. Todėl bandinių destrukcija ir skilimas, kuris įvyksta dėl naujų produktų susidarymo, skirtingų pradinės medžiagos ir lydalo prisotintos zonos šiluminio plėtimosi koeficientų betone su MKS pasireiškė gerokai vėliau (3.6 lentelė).

3.7 lentelė. Įvairių ugniai atsparių medžiagų, prieš ir po bandymų su K_2CO_3 tabletės metodu po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, fazinė sudėtis

Table 3.7. The phase composition of different refractory materials before and after test with K_2CO_3 upon applying the tablet method and firing at the temperature of $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sudėties žymuo	Apdorojimo būdas	Bandiniuose identifikuotos susidariusios fazės
ŠP	-	anortitas, mulitas, kristobalitas
	po bandymo	anortitas, mulitas, kristobalitas, lauko špatai, leucitas
ŠB	$1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	gelenitas, mulitas, kvarcas, hematitas
	po bandymo	gelenitas, mulitas, kvarcas, hematitas, lauko špatai, leucitas
B6	$1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	gelenitas, CA_2 , CA, anortitas, korundas
	po bandymo	gelenitas, CA_2 , CA, anortitas, korundas, leucitas
B8	$1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	gelenitas, CA_2 , anortitas, korundas
	po bandymo	gelenitas, CA_2 , anortitas, korundas, leucitas

3.4.2. Betono atsparumo šarminių junginių poveikiui ir terminio patvarumo eksperimentinių duomenų įvertinimas

Eksperimentinių duomenų pagrindu (3.5 ir 3.6 lentelės) buvo nustatytas ryšys tarp MKS priedo kiekio (*MKS*) ir atsparumo šarminių junginių poveikiui (*AŠP*) bei terminiu patvarumu (*TP*) apdorojus $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kuris išreiškiamas tiesinėmis regresinėmis lygtimis (3.3 ir 3.4).

$$A\dot{S}P = 2,72 + 1,13 \cdot MKS, \quad (3.3)$$

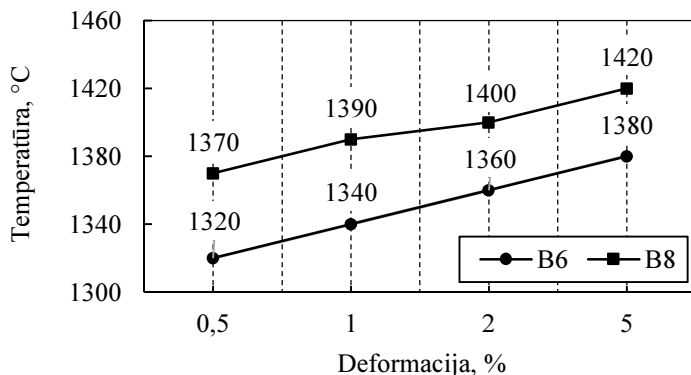
$$TP = 12,39 - 1,0 \cdot MKS. \quad (3.4)$$

Sudarytos 3.3 lygties standartinis nuokrypis $S_r = 0,29$ vnt., koreliacijos koeficientas $R = 0,979$; determinacijos koeficientas $R^2 = 0,958$; 3.4 lygties –

$S_r = 0,90$ vnt.; $R = 0,933$; $R^2 = 0,871$. Kadangi abiem atvejais koreliacijos koeficiento vertė yra teigiama ir artima vienetui, galima teigti, kad tarp nagrinėjamų rodiklių yra stiprus ryšys. Pirmu atveju, kai $R^2 = 0,958$, galima teigti, kad 95,8 % AŠP (betono bandinių atsparumo šarminių junginių poveikiui) verčių yra paaiškinamos nepriklausomu kintamuoju MKS (MKS priedo kiekis) ir tik 4,2 % verčių priklauso nuo kitų veiksnių, taip pat ir nuo parinktos nustatymo metodikos. Antru atveju, kai $R^2 = 0,871$, galima teigti, kad 87,1 % TP (betono bandinių terminio patvarumo) verčių yra paaiškinamos nepriklausomu kintamuoju MKS (MKS priedo kiekis), o 12,9 % verčių priklauso nuo kitų veiksnių, taip pat nuo parinktos nustatymo metodikos. Todėl pagal gautus rezultatus galima prognozuoti betono bandinių, kurių terminio apdorojimo temperatūra 1100 °C, atsparumo šarminių junginių poveikiui (3.3 lygtis) ir terminio patvarumo vertes (3.4 lygtis) su MKS priedo 0–5 % kiekiu. Gauti rezultatai rodo, kad didinant MKS priedo kiekį nuo 2,5 % iki 5 %, padidėja atsparumas šarminių junginių poveikiui, tačiau sumažėja betono terminis patvarumas.

3.4.3. Malto kvarcinio smėlio priedo įtaka kitoms betono savybėms

Deformacijų (x) aukštesiose temperatūrose tyrimų rezultatai rodo (3.25 pav.), kad betono B6, su 5 % MKS priedu, kritinės temperatūrinės deformacijos įvyksta ~40 °C didesnėje temperatūroje palyginus su betonu be MKS priedo (B4). Temperatūra, kurioje deformacijos siekia 0,5 %, atitinka betono maksimalią panaudojimo temperatūrą, kuri betono su MKS priedu siekia 1320 °C.



3.25 pav. Sukurtų betonų B6 ir B8 temperatūrinių deformacijų kreivės

Fig. 3.25. Temperature deformation curves of the created castables B6 and B8

Gauti tyrimų rezultatai atitinka gautus darbe (Majchrowicz, Barański 2013) rezultatus, kai dėl sudėtyje padidėjusio SiO_2 kiekio padidėja medžiagos maksimali panaudojimo temperatūra.

Dėl MKS priedo šiek tiek sumažėja tiriamojo betono (B8) atsparumas abrazyviniam dilimui. 1100 °C temperatūroje išdegtų bandinių atsparumo abrazyviniam dilimui gauta reikšmė 4,5 cm³ yra 7 % didesnė, palyginus su betono be priedo (B6) reikšme – 4,2 cm³. 3.5 lentelėje taip pat pateikti betono bandinių su MKS priedu vidutinio tankio ir susitraukimo reikšmių pokyčiai, palyginus su betonu be šio priedo.

Gauti rezultatai rodo, kad MKS priedas kritiškai nemažina šių betonų savybių reikšmių.

Remiantis gautais tyrimų rezultatais galima teigti, kad MKS priedas (2,5 % ir 5 %) padidina betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu atsparumą šarminių junginių poveikiui, panaudojimo temperatūrą ir kritiškai nemažina jo terminio patvarumo bei atsparumo dilimui.

3.5. Trečiojo skyriaus išvados

1. Nustatyta, kad cementiniame akmenyje ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$), susidariusiame vykstant cemento hidratacijai ($V/C = 1$) 5 °C temperatūroje, susiformavo tik CAH_{10} , 20 °C temperatūroje – CAH_{10} ir C_2AH_8 , 40 °C – C_3AH_6 bei AH_3 hidratai. Išdegus cementinį akmenį 800 °C temperatūroje, jo sudėtyje esantys hidratai skyla ir susidaro CA, CA_2 ir C_{12}A_7 mineralai, tačiau kristalohidratų formų (prizmės, plokštelės, kubai) kontūrai po degimo šioje temperatūroje praktiškai nepasikeičia. Ryškūs pasikeitimai mikrostruktūroje stebimi išdegus cementinį akmenį 1000 °C temperatūroje, kai smarkiai padidėja smulkių dalelių ir porų kiekis. Šioje temperatūroje vyksta cemento mineralų persikristalizavimas: sumažėja C_{12}A_7 ir didėja CA, CA_2 mineralų kiekis.
2. Tyrimai parodė, kad 0,125 % ir 0,25 % anglies pluošto priedas turi įtakos kalcio aluminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) hidratacijai ($V/C = 0,35$), lyginant su kompozicija be priedo:
 - keičia hidratacijos indukcijos periodo trukmę: 10 °C temperatūroje – trumpina nuo ~9 val. iki ~6 val.; 20 °C temperatūroje – pailgina nuo ~2 val. iki ~3 val.; 30 °C temperatūroje – trumpina nuo ~6,5 val. iki ~6 val.;
 - didina hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekį – apie 3 %, 2,5 % ir 8,5 %, kai aplinkos temperatūros yra 10 °C, 20 °C ir 30 °C, atitinkamai;

- keičia hidratacijos produktų kiekį: CAH_{10} (susidariusį $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje) ir C_2AH_8 bei C_3AH_6 (susidariusius $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje) hidratus atitinkančių smailių intensyvumai yra didesni, o $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje susidariusių CAH_{10} ir C_2AH_8 hidratus atitinkančių smailių intensyvumai mažesni (nustatyta cementinėms kompozicijoms su $0,6\text{ }\%$ anglies pluošto priedo kiekiu).
3. Dėl anglies pluošto priedo $0,02\text{ }\%$ sumažėja rišiklio, susidarančio iš kalcio aliuminatinio cemento, SiO_2 mikrodulkių, dispersinių medžiagų (reaktyvusis Al_2O_3 , kalcinuotas Al_2O_3 ir maltas šamotas) bei kompozicinio deflokulianto, poringumas (nuo ~ 21 iki $\sim 19\text{ }\%$) išdžiovinus $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje palyginus su rišikliu be anglies pluošto priedo. Dėl šio medžiagos sutankėjimo rišiklio gniuždymo stipris padidėja $\sim 11\text{ }\%$. Apdorojus rišiklį $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir išdegus anglies pluoštui, rišiklio gniuždymo stipris išlieka $\sim 38\text{ }\%$ didesnis nei šioje temperatūroje apdoroto rišiklio be anglies pluošto priedo.
 4. Remiantis atliktais cementinio akmens ir ugniai atsparaus rišiklio su anglies pluošto priedu tyrimų rezultatais, aprašyta mikrostruktūros formavimosi ir jos kitimo nuo terminio apdorojimo schema:
 - kietėjimo metu, apgaubiančiame anglies plaušelius paviršiuje, formuojasi sutankintos hidratinės mikrozonos;
 - kaitinant rišiklį $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje išdega anglies pluoštas ir rišiklyje formuojasi $\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ skersmens ir $\sim 5\text{ mm}$ ilgio mikrokanalai. Apgaubiančiame mikrokanalą sluoksnyje išlieka sutankintų mikrozonų.
 5. Nustatyta, kad anglies pluoštas ir mišrus anglies ir polipropileno pluoštas turi įtakos vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu eksploatacinėms savybėms:
 - anglies pluošto priedas $0,01\text{ }\%$ ir $0,02\text{ }\%$, $\sim 15\text{ }\%$ – $\sim 30\text{ }\%$ padidina betono gniuždymo stiprį po jo 3 parų kietėjimo. Pluoštui išdegus, betono gniuždymo stipris eksploatacijos temperatūroje $800\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ išlieka $\sim 5\text{ }\%$ – $\sim 30\text{ }\%$ didesnis negu kontrolinio betono gniuždymo stipris; $\sim 20\text{ }\%$ padidėja betono terminio patvarumo ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vanduo) rodiklis: nuo 10 iki 12 ciklų;
 - anglies pluošto priedas $0,01\text{ }\%$ ir $0,02\text{ }\%$ neapsaugo betono nuo sprogtamojo irimo, termiškai apdorojant iki $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu. Todėl jo sudėtyje turi būti naudojamas polipropileno pluoštas ($0,02\text{ }\%$), kuris išsilydo $\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Susiformavusiais mikrostruktūroje kanalais vandens garai laisvai pasiša-

lina iš betono. Nustatyta, kad bandiniai su mišriu anglies ir polipropileno pluošto priedu nesprogsta ir lieka nepažeisti.

6. Malto kvarcinio smėlio priedas padidina vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu atsparumą šarminių junginių poveikiui. Veikiant betoną, turintį malto kvarcinio smėlio priedo, veikimo paviršiuje formuojasi apsauginis sluoksnis, stabdantis kalio karbonato druskos skilimo produktų skverbimąsi į betono struktūrą. Priklausomai nuo šio priedo kiekio (2,5 % ir 5 %) betono atsparumas K_2CO_3 poveikiui padidėja nuo 3 (be malto kvarcinio smėlio priedo) iki 6–8 ciklų (su šiuo priedu) (1100 °C – aušinimas ore).
7. Sukurtas vidutinio cemento kiekio ugniai atsparus betonas su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu ir kompleksiniais priedais gali būti naudojamas įvairiuose įrenginiuose (taip pat deginančiuose kietąjį biokurą). Betonas pasižymi didesniu atsparumu šarminių junginių poveikiui ir šiomis eksploatacinėmis charakteristikomis išdegus 1100 °C temperatūroje: gniuždymo stipris – ~115 MPa; tankis – ~2420 kg/m³; susitraukimas – 0,28 %; atsparumas dilimui – ~4,5 cm³; terminis patvarumas – ~8 ciklai (950 °C – aušinimas vandenyje) ir panaudojimo temperatūra – ~1370 °C.

Bendrosios išvados

1. Nustatyta, kad 0,125 % ir 0,25 % anglies pluošto priedas turi įtakos kalčio aluminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70 \%$) hidratacijai ($V/C = 0,35$), lyginant su cementu be priedo:
 - keičia indukcijos periodo trukmę: vykstant hidratacijai 10 °C temperatūroje – trumpina nuo ~9 val. iki ~6 val.; 20 °C temperatūroje – pailgina nuo ~2 val. iki ~3 val.; 30 °C temperatūroje – trumpina nuo ~6,5 val. iki ~6 val.;
 - didina hidratacijos metu išsiskyrusios šilumos kiekį – apie 3 %, 2,5 % ir 8,5 %, kai aplinkos temperatūros yra 10 °C, 20 °C ir 30 °C, atitinkamai;
 - keičia hidratacijos produktų kiekį: CAH_{10} (susidariusį 10 °C temperatūroje), C_2AH_8 ir C_3AH_6 (susidariusius 30 °C temperatūroje) hidratų atitinkančių smailių intensyvumai yra didesni, o 20 °C temperatūroje susidariusių CAH_{10} ir C_2AH_8 hidratų atitinkančių smailių intensyvumai mažesni (nustatyta cementinėms kompozicijoms su 0,6 % anglies pluošto priedo kiekiu).

2. Pasiūlyta rišiklio mikrostruktūros formavimosi ir kitimo nuo terminio apdorojimo schema:
 - kietėjimo metu, apgaubiančiame anglies plaušelius paviršiuje, formuojasi sutankintos hidratinės mikrozonos;
 - apdorojus rišiklį $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, išdega anglies pluoštas ir rišiklyje formuojasi $\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ skersmens ir $\sim 5\text{ mm}$ ilgio mikrokanalai. Apgaubiančiame mikrokanalų sluoksnyje išlieka sutankintų mikrozonų.
3. Nustatyta, kad anglies pluošto priedas bei mišrus anglies ir polipropileno pluošto priedas turi įtakos vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu savybėms:
 - 0,01 % ir 0,02 % anglies pluošto priedas $\sim 15\text{ \%}$ – $\sim 30\text{ \%}$ padidina betono bandinių gniuždymo stiprį po 3 parų kietėjimo. Pluoštui išdeigus, betono gniuždymo stipris $800\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ eksploatacijos temperatūroje išlieka $\sim 5\text{ \%}$ – $\sim 30\text{ \%}$ didesnis negu kontrolinio betono gniuždymo stipris; $\sim 20\text{ \%}$ padidėja betono terminio patvarumo ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ – vanduo) rodiklis nuo 10 iki 12 ciklų;
 - 0,01 % ir 0,02 % anglies pluošto priedas neapsaugo betono bandinių nuo sprogstamojo irimo, termiškai apdorojant iki $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ greičiu. Todėl jo sudėtyje turi būti naudojamas 0,02 % polipropileno pluošto priedas, kuris išsilydo $\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Susiformavusiais mikrostruktūroje kanalais vandens garai laisvai pasišalina iš betono. Nustatyta, kad betono bandiniai su mišriu anglies ir polipropileno pluošto priedu nesprogsta ir lieka nepažeisti.
4. Malto kvarcinio smėlio priedas padidina vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu atsparumą šarminių junginių poveikiui. Veikiant betoną, turintį malto kvarcinio smėlio priedo, veikimo paviršiuje formuojasi apsauginis sluoksnis, stabdantis kalio karbonato druskos skilimo produktų skverbimąsi į betono struktūrą. Priklausomai nuo šio priedo kiekio (2,5 % ir 5 %) betono atsparumas K_2CO_3 poveikiui padidėja nuo 3 (be malto kvarcinio smėlio priedo) iki 6–8 ciklų (su šiuo priedu) ($1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – aušinimas ore).
5. Sukurtas vidutinio cemento kiekio ugniai atsparus betonas su klinkeriniu kalcio aluminatiniu užpildu ir kompleksiniais priedais gali būti naudojamas įvairiuose įrenginiuose (taip pat deginančiuose kietąjį biokurą). Betonai pasižymi didesniu atsparumu šarminių junginių poveikiui ir šiomis eksploatacinėmis charakteristikomis išdeigus $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

temperatūroje: gniuždymo stipris – ~ 115 MPa; tankis – ~ 2420 kg/m³; susitraukimas – 0,28 %; atsparumas dilimui – $\sim 4,5$ cm³; terminis patvarumas – ~ 8 ciklai (950 °C – aušinimas vandenyje) ir panaudojimo temperatūra – ~ 1370 °C.

Literatūra ir šaltiniai

- Aleknevičius, M. 2010. *Naftos krekinge naudoto katalizatoriaus poveikis ugniai atsparių betonų savybėms*. Daktaro disertacija. Vilnius: Technika. 85 p. ISBN 978-9955-25-701-8
- Aleknevičius, M., Antonovič, V. 2009. Calorimetric investigations of high aluminate cement hydration in the presence of waste oil-cracking catalyst, *Cheminė technologija* 51 (2): 33–38.
- Alibasic, E., Oldin, J., Kannabiran, S., Yiakoumi, A. 2014. Design of castables and their relevance to alkali resistance applications, *57th International Colloquium on Refractories, Eurogress, 24–25 September, Eurocongress. Aachen*, 67–69.
- Antonovič, V., Pundienė, I., Stonys, R., Čėsniėnė, J., Kerienė, J. 2010. A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete, *Journal of civil engineering and management* 16 (4): 595–602.
- Antonovič, V., Pundienė, I., Stonys, R., Pyrenkin, O. 2010. Study of the effect of type of high-alumina cement on the properties of heat-resistant concrete with a composite deflocculant, *Refractories and Industrial Ceramics* 51 (4): 279–282.
- Antonovič, V., Šukšta, M., Pundienė, I., Stonys, R. 2011. Procedural elements in estimation of the thermal shock resistance of different types of refractory concrete based on chamotte filler, *Refractories and Industrial Ceramics* 52 (1): 70–74.
- ASTM C-704:1999 *Standard test method for abrasion resistance of refractory materials at room temperature*. American Technical Standard, 1999. 12 p.
- ASTM C 454-83:2007 *Standard practice for disintegration of carbon refractories by alkali*. American Technical Standard, 2007. 2 p.
- Bennet, J. P., Kwong, K. S., Oxnard, R. T. 2001. An evaluation of industrial practices for the use reuse/recycling of spent refractory materials, *Unitecr 2001*. 5 p.

- Bier, T. A., Parr, C. 1996. Admixtures with calcium aluminate cement and CAC based castables. Lafarge calcium aluminates. *Technical paper. Reference F 10/96. 28th Annual Ceramic Society Symposium*. 9 p.
- Brunk, F. 2001. Silica refractories, *CN Refractories, Special Issues* 5: 27–30.
- Caprio, J. A., Wolfe, H. E. 1982. Refractories for hazardous waste incineration – an overview, *National Waste Proceeding Conference, American Society of Mechanical Engineers* 139–159.
- Cardoso, F. A., Innocentini, M. D. M., Miranda, M. F. S., Valenzuela, F. A. O., Pandolfelli, V. C. 2004. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society* 24: 797–802.
- Czechowski, J. 2013. Kierunki badań i rozwoju przemysłu materiałów ogniotrwałych wobec bieżących wyzwań i strategii do 2050 r. *Materiały Ceramiczne* 65 (4): 491–495.
- Čekanavičius, V.; Murauskas, G. 2004. *Statistika ir jos taikymai. 2 d.* Vilnius: TEV. 272 p.
- Demidova-Buizininė, I. 2014. *Kompozicinio deflokulianto poveikis ugniai atsparaus betono struktūrai ir savybėms*, Daktaro disertacija. Vilnius: Technika. 103 p.
- Dominguez, I. R., Gómez-Millán, J., Alvarez, M., Aza De, S., Contreras, L., Aza De, A. H. 2010. Build-up formation and corrosion of monolithic refractories in cement kiln preheaters, *Journal of the European Ceramic Society* 30: 1879–1885.
- Denisov, D. E., Popova, M. E., Maksimov, M. V. 2008. Deflocculated refractory concretes with a high cement content, *Refractories and Industrial Ceramics* 49 (1): 48–52.
- EN ISO 1893:2009 *Refractory products - determination of refractoriness under load – differential method with rising temperature*. International Standard Organization, 2009. 18 p.
- Evangelista, P. C., Parr, C., Revais, C. 2002. Control of formulation and optimization of self-flow castables based on pure calcium aluminates, Lafarge calcium aluminates. *Technical paper. Alafar Proceedings 2000*. 9 p. [Žiūrėta 2016-01-12]. Prieiga per internetą: http://www.secar.net/documents/TP_GB_RE_LAF_029.pdf
- Fischer, U., Aneziris, C. G., Schlegel, E. 2008. Corrosion problems of refractories due to the use of secondary fuels, *Refractories Manual*, 28–33.
- Fu, X., Lu W., Chung, D. D. L. 1996. Improving the bond strength between carbon fiber and cement by fiber surface treatment and polymer addition to cement mix, *Cement and Concrete Research* 26 (7): 1007–1012.
- Garces, P., Fraile, J., Vilaplana-Ortego, E., Cazorla-Amoros, D., Alcocel, E.G., Andion, L.G. 2005. Effect of carbon fibres on the mechanical properties and corrosion levels of reinforced Portland cement mortars, *Cement and Concrete Research* 35: 324–331.
- Garces, P., Zornoza, E., Alcocel, E.G., Galao, O., Andion, L.G. 2012. Mechanical properties and corrosion of CAC mortars with carbon fibers, *Construction and Building Materials* 34: 91–96.
- García Calvo, J. L., Alonso, M. C., Hidalgo, A., Fernández Luco, L., Flor-Laguna, V. 2013. Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression, *Cement and Concrete Research* 51: 67–77.
- George, C. 1994. Aspects of CAC hydration, *Proceedings of XIII Annual Symposium on Refractories*: 1–21.
- Goberis, S. 2003. Thermal stability of unshaped refractory materials, *Refractories and Industrial Ceramics* 44 (62): 427–430.
- Goberis, S., Antonovič, V. 2007. *Kaitrai atsparūs šamotbetonai*: monografija. Vilnius: Technika. 360 p.

- Goberis, S., Pundienė, I., Špokauskas, A. 1999. Cemento „Gorkal–70“ ir silicio oksido mikrodulkių kompozicijų fazių susidarymo kinetika, *Cheminė technologija* 3: 50–54.
- Goswani, G., Sanu, P., Panigrahy, P. K. 2015. Estimation of thermal expansion of silica refractory based on its mineralogy. *Interceram 64, Refractories Manual II*: 174–176.
- Hancock, J. D., Hamlin, J., Viverito, T. 2001. New extreme abrasion resistant refractories, *Unitecr 2001*. 4 p.
- Hasselman, D. P. H. 1969. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle materials, *Journal of the American Ceramic Society* 52 (11): 600–604.
- Heizen mit Scheitholz und Hackschnitzeln. Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing und Entwicklungsnetzwerk. Straubing – Juni 2005 [Žiūrėta 2015-12-30]. Prieiga per internetą: <http://www.carmen-ev.de/files/informationen/hackschn.pdf>
- Holscher, T., Schlegel, E., Schneider, H. J., Aneziris, C. G. 2015. Alkali salt corrosion of calcium silicates, *Proceeding of Unitecr 2015 – 14th Biennial Worldwide Congress. Proceedings*: 276. 4 p.
- Holscher, T., Schneider, H. J., Schlegel, E., Aneziris, C. G. 2011. Alkali resistant thermal insulation materials based on calcium aluminates, *Proceedings of Unitecr 2011*. 4 p.
- Innocentini, M. D. M., Cardoso, F. A., Akyiوشي, M. M., Pandolfelli, V. C. 2003 a. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (7): 1146–1148.
- Innocentini, M. D. M., Miranda, M. F. S., Cardoso, F. A., Pandolfelli, V. C. 2003 b. Vaporization processes and pressure buildup during dewatering of dense refractory castables, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (9): 1500–1503.
- Innocentini, M. D. M., Nascimento, L. A., Paiva, A. E. M., Pandolfelli, V. C., Menegazzo, B. A., Bittencourt, L. R. M. 2003. Aluminum-containing refractory castables. Part1: Evaluation of hydrogen gas generation, *American Ceramic Society Bulletin* 82 (4): 45–51.
- Innocentini, M. D. M., Salomao, R., Ribeiro, C., Cardoso, F. A., Pandolfelli, V. C., Rettore, R. P., Bittencourt, L. R. M. 2002. Permeability of fiber-containing refractory castables, *American Ceramic Society Bulletin* 81 (8): 65–68.
- Jefimovas, A. 2015. *Statybinės medienos pirolizinis anglėjimas*. Daktaro disertacija. Vilnius: Technika. 111 p. ISBN 978-609-457-809-0
- Jensen, P. A., Sander, B., Dam-Johansen, K. 2001. Removal of K and Cl by leaching of staw char, *Biomass and Bioenergy* 20: 447–457.
- Kalpokaitytė-Dičkuvienė, R., Brinkienė, K., Čėsniienė, J. 2009. Investigation of microfiber as component of cementitious complex binder, *Materials science* 15 (4): 329–334.
- Kasiulevičius, V., Denapienė, G. 2008. Statistikos taikymas mokslinių tyrimų analizėje, *Gerontologija* 9 (3): 176–180.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. 1979. *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley. 1032 p.
- Klinger, W., Weber, W., Zimmermann, H. 2007. Application concepts of shaped and unshaped refractories for combustion plants, *Proceedings of Unitecr 2007*: 440–443
- Krasnikovs, A., Khabaz, A., Telnova, I., Machanovsky, A., Klavinsh, J. 2010. Numerical 3D investigation of non-metallic (glass, carbon) fiber pull-out micromechanics (in concrete matrix), *Transport and Engineering. Mechanics* 33: 103–108.

- Laukaitis, A., Kerienė, J., Kligys, M., Mikulskis, D., Lekūnaitė, L. 2012. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete, *Construction and Building Materials* 26 (1): 362–371.
- Lietuvos Respublikos atsinaujinančių išteklių energetikos įstatymas, Nr. XI-1375, (Žin., 2011, Nr. 62-2936), Valstybės žinios, 2015-05-24. [Žiūrėta 2015-12-30]. Prieiga per internetą: http://www3.lrs.lt/pls/inter3/dokpaieska.showdoc_l?p_id=398874
- Liukaitis, J., Kleveckas, T. 2006. *Medžiagų tyrimo pagrindai*. Kaunas: Technologija. 76 p.
- LST EN ISO 1927-6:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 6 dalis. Fizikinių savybių matavimas*. Vilnius, 2013. 14 p.
- LST EN ISO 10545-3:2000 *Keraminės plytelės. 3 dalis. Vandens įmirkio, tariamojo poringumo, tariamojo santykinio tankio ir tankio nustatymas*. Vilnius, 2000. 6 p.
- LST EN ISO 1927-5:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 5 dalis. Bandinių paruošimas ir apdorojimas*. Vilnius, 2013. 21 p.
- Luz, A. P., Braulio, M. A. L., Pandolfelli, V. C. 2015. *Refractory castable engineering*. Leipzig: Deutsche Bibliothek. 734 p. ISBN 978-3-87264-004-8.
- Medri, V., Fabbri, S., Ruffini, A., Dedecek, J., Vaccari, A. 2011. SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (12): 2155–2165.
- Moehmel, S., Gessner, W. 2001. The influence of microsilica on the course of hydration of monocalcium aluminate, *Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cements*: 319–330.
- Majchrowicz, I., Barański, J. 2013. Związek pomiędzy właściwościami niskocementowego wysokoglinowego betonu ogniotrwałego a zawartością mikrokrzemionki w jego osnowie, *Scientific works of Institute of Ceramics and Building Materials* 12. 10 p. [Žiūrėta 2016-01-16]. Prieiga per internetą: http://icimb.pl/opole/images/stories/PDF/prace_icimb_nr_12_art_5.pdf
- Majumdar, S. D., Sarkar, R., Vajifdar, P. P., Narayanan, S., Cursetji, R., M., Chatterjee, A. K. 2001. User friendly high refractory calcium aluminate cement, *Proceedings of the International Conference of Calcium Aluminate Cements*: 467–476.
- Martinėnas, B. 2004. *Eksperimento duomenų statistinė analizė*. Vilnius: Technika. 101 p.
- Martinovic, S., Vlahovic, M., Majstorovic, J., Matovic, B., Volkov-Husovic, T. 2012. Thermal and mechanical properties of high alumina low cement castables, *Metallurgical and Materials Engineering* 18 (1): 53–65.
- Maruyama, S., Tsuda, H., Motoki, E. 2011. Recycling technology of used refractories, *Proceedings of Unitecr 2011*. 4 p.
- Myhre, B. 1997. Substitution of reactive alumina with microsilica in low cement and ultra low cement castables. Part II. The effect of temperature on hot properties, *Proceedings of Unitecr 1997*. 7 p.
- Myhre, B. 2005. Microsilica in refractory castables – How does microsilica quality influence performance?, *9-th Biennial Worldwide Congress on Refractories*: 191–195.
- Nacionalinė energetikos (energetinės nepriklausomybės) strategija, nutarimo Nr. X-1046, 2007-01-18, Valstybės žinios, 2012-07-10. [Žiūrėta 2016-01-11]. Prieiga per internetą: <http://www.enmin.lt/lt/nes/2.pdf>
- Nishikawa, A. 1984. *Technology of monolithic refractories*. Japan: Japan by Toppan Printing Company, Ltd. 598 p.

- Otroj, S., Nilforoushan, M. R., Marzban, R. 2009. The effect of additives on the properties of high alumina low-cement self-flowing castables, *Ceramics – Silikaty* 53 (1): 42–47.
- Parr, C., Bier, T. A., Bunt, N. E., Spreafico, E. 1997. Calcium aluminate cement (CAC) based castables for demanding applications, *Lafarge calcium aluminates. Technical paper. Reference F 97. 1st Monolithics Conference*. 11 p.
- Peret, C. M., Salomao, R., Zambon, A. M., Pandolfelli, V. C. 2003. Polymeric fibers and the drying of refractory castables, *58th Congresso Annual da ABM*: 1715–1724.
- Pitac, N. V., Shapalov, V. S., Azarenkova, L. E., Privalova, N. G. 1991. Influence of carbon monoxide and its decomposition catalysts on the destruction of blast-furnace aluminosilicate refractories, *Plenum Publishing Corporation*: 578–584. Translated from *Ogneupory* 11: 18–22.
- Pundienė, I., Antonovič, V., Stonys, R. 2010. Hybrid deflocculant on hardening process of refractory MCC-type castable, *Materialy ceramiczne = Ceramics materials Kraków: Polskie Towarzystwo Ceramiczne PTCer* 62 (3): 382–385.
- Pundiene, I., Goberis, S., Stonys, R., Antonovich, V. 2005. The influence of various plastizing elements on hydration and physical-mechanical properties of refractory concrete with porous fillers, *Proceedings of Conference on Refractory Castables*: 86–95.
- Rendtorff, N., Scian, A., Aglietti, E. 2009. Mechanical and thermal shock behaviour of Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 refractories, *Proceedings of Unitecr 2009*. 4 p.
- Resende, W. S., Pinho, M. F., Paskocimas, C. A., Oliveira Brito, H. L., Longo, E. 2001. Mullite-zirconia refractory resistant to alkali and ceramic glazes, *Proceedings of Unitecr 2001*. 12 p.
- Riedl, R., Dahl, J., Obernberger, J., Narodoslawski, M. 1999. Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants, *Proceedings of the China International Corrosion Control Conference. Paper Nr. 90129*: 1–5.
- Rodriguez, J. A., Pandolfelli, V. C., Rigaud, M. 2002 Elevated temperature thermal parameters for refractories, *Proceedings of Interceram* 51 (5): 322–326.
- Sakalauskas, V. 1998. *Statistika su Statistica*. Vilnius: Margi raštai. 229 p.
- Sakalauskas, V. 2003. *Duomenų analizė su Statistica*. Vilnius: Margi raštai. 235 p.
- Samadi, H., Golestani, F. F. 2003. The effect of fibet addition on low cement castables, *Proceedings in Unitecr 2003*: 268–271.
- Schacht, C. A. 2004. *Refractories handbook*. USA: CRC Press, Taylor and Francis Group. 520 p. ISBN 978-0-8247-5654-3
- Schlegel, E. 2008. Evaluation of phase diagrams with regard to the alkali corrosion of refractories, *Silikaty*. 5 p.
- Schlegel, E., Holscher, T., Schneider, H. J., Aneziris, C. G. 2015. Alkali salt corrosion of calcium silicate thermal insulation materials, *Interceram* 64: 188–192.
- Scudeller, L. A. M., Longo, E., Varela, J. A. 1990. Potassium vapour attack in refractories of the alumina-silica system, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (5): 1413–1416.
- Seyler, J. 2008. Influence of temperature and deflocculant on the handling properties of high density, high alumina castables, *Refractory Manual*: 62–64.
- Sika.com, Product data sheet, 2007. Polypropylene fiber for concrete and mortar. 3 p. [Žiūrėta 2016-01-07]. Prieiga per internetą: http://norgind.am/storage/files/gallery/gallery_0528928042_Sika_Fibre.pdf
- Silva, S. N., Vernilli, F., Justus, S. M., Longo, E., Baldo, J. B., Varela, J. A., Lopes, J. M. 2012. A methodology to investigate the wear of blast furnace hearth carbon refractory lining, *Materials and Corrosion* 64 (11): 1032–1038.

- Simmat, R., Bruggmann, C., Krause, O., Potschke, J. 2007. High temperature abrasion resistance of refractory products, *Proceedings in Unitecr 2007*: 514 – 517
- Simon, F. G., Adamczyk, B., Kley, G. 2003. Refractory materials from waste, *Materials Transactions* 44 (7): 1251–1254.
- Stonys, R., Pundienė, I., Antonovič V., Kligys, M., Spudulis, E. 2013. Study of the effect of replacing microsilica in heat-resistant concrete with additive based on metakaolin, *Refractories and Industrial Ceramics* 54 (3): 232–237.
- Szczerba, J., Boczoń, A., Studencka, B. 2005. Badania oddziaływania soli alkaliów na beton wysokoglinowy bez i z dodatkami, *Ceramika* 88: 158–172.
- Šiaučiušas, R., Štuopys, A. 1998. *Ugniai atsparios medžiagos*. Vadovėlis. Kaunas: Technologija. 278 p.
- Tassot, P., Webb-Janich, M., Hawecker, M. 2003. New refractory solutions for the cement industry. *Proceedings in Unitecr 2003*: 35–38.
- Taylor, H. F. W. 1990. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing Thomas Telford Services Ltd. 459 p.
- Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B., Sipusic, J. 2007. Dehydration of a layered double hydroxide – C_2AH_8 , *Thermochimica Acta* 464: 7–15.
- Vadasz, P., Kamoda, O., Čipkova, I. 2009. Corrosion of refractory concrete monoliths on the basis of Al_2O_3 - SiO_2 and Al_2O_3 - SiO_2 - SiC in the process of municipal waste incineration, *Interceram Refractories Manual*: 41–46.
- Vares, V., Kask, U., Muiste, P., Pihu, T., Soosaar, S. 2007. *Biokuro naudotojų žinynas: žinynas*. Vilnius: Žara. 168 p. ISBN 978-9986-34-180-2.
- Wohrmeyer, C., Alt, C., Kreuels, N., Parr, C., Vialle, M. 1999. Calcium aluminate aggregates for use in refractory castables, *Technical Paper: 35th American Ceramic Society Symposium*. 12 p.
- Wohrmeyer, C., Gao, S. M., Szepizdyn, M., Simonin, F. 2015. Optimization of thermal shock resistance alumina-spinel castables, *Interceram Refractories manual II* 64: 182–187
- Wohrmeyer, C., Parr, C. 2008. MCC and HCC: deflocculated high-performance castables rich in calcium aluminate binder, *Refractories Manual*: 57–60.
- Wojas, J., Podwórny, J., Suwak, R. 2013. Thermal shock resistance of magnesia-chrome refractories-experimental and critical evaluation, *Ceramics International* 39: 1–12.
- Wojas, J., Wrona, A., Czechowska, K. 2004. Thermal shock resistance parameters for refractories, *Proceeding of the International Conference Refractories, Furnaces and Thermal insulations*: 27–32.
- Yao, W., Li, J., Wu, K. 2003. Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete at low fiber volume fraction, *Cement and Concrete Research* 3: 27–30.
- Денисов, Д. Е., Жидков, А. Б., Власов, В. В. 2005. Абразивостойкие огнеупорные бетоны и футеровки. *Промышленная энергетика* 8: 11–16 [Žiūrėta 2016-01-05]. Prieiga per internetą:
http://www.aliter.spb.ru/inc/tpl/doc/articles/abrazivostoykie_ogneupornyie_betony_i_futervok_a.pdf
- Гоберис, С., Антонович, В. 2003. Монолитная футеровка топок, работающих на древесном топливе, *Новые огнеупоры* 9: 13–15.
- ГОСТ 20910-90:1991 *Бетоны жаростойкие. Технические условия*. Государственный стандарт 1991. 19 p.

- Кашеев, И. Д., Стрелов, К. К., Мамыкин, П. С. 2007. *Химическая технология огнеупоров*: учебное пособие. Москва: Интермет Инжиниринг. 752 p. ISBN 978-5-89594-146-1.
- Кравченко, И. В., 1961. Глиноземистый цемент [Kravchenko, I. V. Alumina cement]. Москва: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам [Moscow: State Publishing House for construction, architecture and building materials]. 175 p.
- Роучка, Г., Вутнау, Х. 2010. *Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания*: справочник. Перевод с немецкого/ [Й. Алленштейн и др., под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем.]. М.: Интермет Инжиниринг. 392 p. ISBN 978-5-89594-158-4
- Рузбехани, А., Внук, М. П. 2005. Неустойчивость на ранних стадиях вязкого разрушения, *Физическая мезомеханика* 5 (8): 91–102.
- Лыков, А. В. 1978. *Тепломассообмен*: справочник. Москва: Энергия. 480 p.
- Шишков, И. А. 1978. *Сооружение промышленных печей*: справочник. Москва: Стройиздат. 413 p.

Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

- Antonovič, V., Kerienė, J., Stonys, R., Boris, R., Škamat, J. 2015. Study of the structure and phase composition of the refractory comprising the lining of a boiler operating on solid biofuel, *Refractories and Industrial Ceramics*. New York: Springer International Publishing 56(2): 188–193, ISSN 1083-4877. (ISI Web of Science).
- Boris, R., Antonovič, V., Kerienė, J., Stonys, R. 2016. The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [interaktyvus] 1–10. [Žiūrėta 2016-05-09]. Prieiga per internetą: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-016-5312-2>. (ISI Web of Science).
- Boris, R., Antonovič, V., Spudulis, E., Volochko, A., Stonys, R. 2014. Effect of carbon fiber on medium-cement heat-resistant concrete properties, *Refractories and Industrial Ceramics*. New York: Springer Science+Business Media 55(4): 352–355, ISSN 1083-4877. (ISI Web of Science).
- Boris, R., Kerienė, J., Antonovič, V., Madej, D. 2015. Characterization of microstructural evolution and mechanical properties of refractory composite, *Composite Structures*. Oxford: Elsevier 134: 811–819, ISSN 0263-8223. (ISI Web of Science).
- Kerienė, J., Boris, R., Antonovič, V., Stonys, R., Škamat, J. 2016. Action of the products of biofuel combustion on the phase composition and structure of refractory material, *Glass and ceramics*. New York: Springer 72(9–10): 345–350, ISSN 0361-7610. (ISI Web of Science).

Straipsniai kituose leidiniuose

Antonovič, V., Kerienė, J., Boris, R., Aleknevičius, M. 2013. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure, *Procedia Engineering. 11th international conference on modern building materials, structures and techniques (MBMST), May 16–17, 2013, Vilnius, Lithuania. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2013.* 2013, 57: 99–106. ISSN 1877-7058. (Proceedings Citation Index).

Patentas

Boris, R. (aut., išrad.), Antonovič, V. (aut., išrad.). Ugniai atsparus betonas su kalcio aluminatiniu užpildu: patentas. Vilnius, 2016. 7 p.

Summary in English

Introduction

Formulation of the problem

Latterly, a particular attention is paid to partial replacement of fossil fuels with biomass (such as wood, straw, household, agricultural and forestry waste and so on) and solid biofuel made of it (such as chopped wood, sawdust briquettes and granules and so on). Using such fuels enables to reduce prices of heating energy and electric power, thus contributing to tackling the problem of fuel resources that is caused by the reduction of fossil fuel volumes.

The energy equipment usable for solid biofuel incineration usually operates upon aggressive conditions. The internal structures (lining) of the equipment are made of refractory materials that are affected by combined loads: thermal, mechanical and chemical (i.e. high temperature – up to 1200 °C, chemical impact of alkaline compounds and slag, repeating thermal shocks, abrasive effect caused by solid particles and so on).

A majority of traditional aluminosilicate refractories usable for lining in such equipments are not durable. Upon certain conditions of use (such as high local temperatures, influence of alkaline biofuel combustion products and so on), durability of the traditional materials is 1 to 2 years only.

The offered refractory materials (that are highly resistant to aggressive media and exclusively durable) that include chrome and zirconium oxides or silicone carbide are very costly and distinguish themselves for certain imperfections. Density of such mate-

rials is $\geq 3000 \text{ kg/m}^3$, so the needs in insulating materials for lining increases; the structure and the dimensions of the whole equipment change as well. After the expiry of their service life, the chromium oxide containing refractory materials (that causes a risk to environmental safety) shall be utilized on special landfills for hazardous waste, because their processing is a complicated process.

So, the need in new refractory materials for use upon aggressive conditions is obvious. The opportunities of their application should be set upon taking into account the conditions of operation for thermal equipment of specific types and the peculiarities of the structures of lining.

The relevance of the thesis

In Europe, thousands of boiler-houses and other energy equipment that operate on solid biofuel have been constructed within several last decades. Recently, consumption of solid biofuels in energy equipment noticeably increased in Lithuanian heating sector as well. Because of this, a need in high quality and durable materials for aggressive conditions of use is high at present.

In the presented work, the phase composition and the structure of medium cement refractory castable (MCC) will be modified by complex additives for improving the durability of the lining of the energy equipment. In such a way, a new material will be created.

The additives used for the said purpose include: composite deflocculant – for improving the mechanical properties; ground quartz sand – for improving the alkali resistance; an additive of carbon fiber and of a mix of carbon and polypropylene fibres – for modification of the microstructure of castable. In addition, it is planned to use clinker calcium aluminate aggregate that will ensure improved mechanical properties of the material and increase its resistance to abrasion.

Using the complex additives and clinker calcium aluminate aggregate, in addition to ensuring considerably improved physical and mechanical properties of MCC, as compared to the ones of traditional materials, will also improve other performance characteristics of the castable.

The object of the research

Medium cement refractory castable with clinker calcium aluminate aggregate (clinker based MCC), modified with carbon fiber and as well as by the mix of carbon and polypropylene fibers and ground quartz sand, is usable for lining of solid biofuel combustion equipment.

The aim of the thesis

To investigate and to create a new refractory material – clinker based medium cement refractory castable with the modified phase composition and structure for use in solid biofuel combustion equipments upon aggressive conditions, and to establish the influence of different additives on its structure and properties.

The objectives of the thesis

1. To identify the peculiarities of hydration of calcium aluminate cement hardening, as well as the phase composition and the microstructure of the cement stone at different ambient temperatures upon assessment of: the thermal processing and the effect of carbon fiber additive.
2. To define the effect of carbon fiber additive on the physical and mechanical properties of the refractory binder that consists of calcium aluminate cement, dispersive materials (reactive alumina, calcined alumina and ground chamotte) and composite deflocculant as well as changes of its microstructure after its firing in the range of temperatures 110–800 °C.
3. To define physical and mechanical properties, thermal shock resistance, resistance to explosive spalling and the possibilities of mitigation of the risk of explosive spalling of clinker based MCC and carbon fiber additive, if polypropylene fiber is added to carbon fiber.
4. To carry out research works and to establish the possibilities of using ground quartz sand additive in clinker based MCC for improving its alkali resistance at high temperatures and its performance.

Research methodology

In this work, the principal properties of the refractory castables were defined on the base of the standards applicable to refractory materials. The explosive spalling resistance of castable was investigated according to the methodology developed in this work. For assessing the structure of refractory materials, methods of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis, porosimetric and ultrasonic analysis were applied. For assessing the heat evolution on hydration of the binders, differential calorimetry was applied.

The scientific novelty of the thesis

In course of preparation of the thesis, the following results innovative for materials engineering science were obtained:

1. The influence of carbon fiber additive on hydration of calcium aluminate cement and formation of the microstructure of cement stone was defined. This is new theoretical knowledge that enables using the carbon fiber additive in refractory castable with calcium aluminate cement as additive for modifying its properties.
2. It was found that carbon fiber additive improved thermal shock resistance of clinker based MCC and the additive of a mix of carbon and polypropylene fibers reduced a risk of explosive spalling.
3. It was found that ground quartz sand that causes formation of protective layers improved alkali resistance of clinker based MCC.

The practical value of the research findings

On the base of the completed investigation, the clinker based MCC had been created (the Patent of Republic of Lithuania No. 6242). The castable is applicable for lining of various energy equipments, including those operating on solid biofuel, for replacing aluminosilicate products in cases of their poor durability upon aggressive conditions. The

knowledge of the disclosed effect of carbon fiber and ground quartz sand additives on the properties of created refractory castable may be used for creation of other types of refractory castables.

The defended statement

Carbon and polypropylene fibers, and ground quartz sand additives as well as clinker calcium aluminate aggregate, predetermine formation a new phase composition and structure in the medium cement refractory castable and improve its resistance to abrasive effect caused by solid particles and chemical impact of alkaline compounds at high temperatures and explosive spalling on its first firing.

The approval of the research findings

Total six scientific papers on the subject of the thesis have been published: five papers have appeared in journals included in „ISI Web of Science“ database and one paper has appeared in „ISI Proceedings“ publication. One patent of Republic of Lithuania has been published.

The results of the research described in the Thesis were presented at eleven scientific conferences in Lithuania and abroad:

- “International Conference on Refractory and Metallurgy (ICRM – 2016)”, held in the year 2016 in Russia;
- “Conference on Calorimetry and Thermal Analysis”, held in the year 2015 in Poland;
- “Composite Structures”, held in the year 2015 in Portugal;
- “Refractory Materials: Manufacture, Methods of Testing, Application”, held in the years 2013 and 2015 in Poland;
- “Science – the Future of Lithuania“, held in the years 2013, 2014 and 2015 in Vilnius;
- “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, held in the year 2013 in Vilnius;
- „Modern Methods and Technologies for Creation and Processing of Materials“, held in the year 2013 in Byelorussia;
- „Science and Technology of Building Materials: The Situation and Perspectives of Development“, held in the year 2013 in Byelorussia.

The structure of the thesis

The thesis includes the introduction, three chapters, the general conclusions, the list of references, the list of publications of the author and four annex.

The Thesis consists of 104 pages, except of the annexes; in the text, 5 numbered formulas, 36 figures and 14 tables are provided. In course of preparation of the thesis, 108 reference sources were used.

1. The analysis of scientific research works on refractory castables in solid biofuel combustion and other thermal equipments

In solid biofuel combustion plants, the durability of aluminosilicate refractories upon certain conditions is 1 to 2 years only. The analysis of sources of literature and observing of the lining use in various equipments show that the cause of poor durability of refractory materials is a combined impact of negative factors, such as high temperatures, an aggressive chemical effect of alkali compounds, an abrasive effect caused by solid particles, repeating thermal shocks and mechanical loads. For dense refractory castables, a risk of explosive spalling appears on their first firing.

For improving the durability of uncostly refractory castables applicable in solid biofuel combustion equipment upon aggressive conditions (including those with aluminosilicate aggregate), their strength properties, thermal shock resistance, alkali resistance and abrasion resistance should be improved; in addition, the relevant additives for reducing the risk of explosive spalling should be used. For the said purposes, the following measures may be applied: reduction of cement content (creation of the new MCC composition), using a composite deflocculant, various effective additives (on the base of aluminum and silicon oxides), aggregates resistant to abrasion resistance, fibrous materials and additives for improving of alkali resistance of castable.

Up to now, carbon fiber was not used in refractory castables. The analysis of sources of literature shows that it may influence hydration of calcium aluminate cement. So, it would be purposeful to arrange an investigation on possibilities of carbon fiber additive use in refractory castable with assessing its influence upon cement hydration and microstructure as well as the properties of the binder made on the base of the cement. It would be also purposeful to arrange an investigation on carbon fiber and polypropylene fiber additive for reducing the risk of explosive spalling and to assess the peculiarities of formation of micro-channels in the cement binder after burning-out of the binder.

In fact, clinker calcium aluminate aggregate is not used in refractory castables. The analysis of sources of literature shows that its use in castable may ensure resistance of the latter to abrasion resistance. For improving the alkali resistance of such castable, SiO_2 additive (such as quartz sand) may be used.

2. Materials and research methods of the refractory castables

The used principal materials: calcium aluminate cement (CAC) – Gorkal 70 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$, “Górka Cement” (Poland); microsilica (MS) – “RW-Fuller” mark, $\text{SiO}_2 \sim 96.1\%$, “RW Silicium GmbH” (Germany); reactive alumina (RA) CTC 20 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 99.7\%$ and calcined alumina (CA) – CT 19 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 99.8\%$, “Almatis” (Germany); ground chamotte (GC) – made of BOS 145 mark chamotte, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 38.0\%$, “Tabex-Ozmo”, (Poland); ground quartz sand (GS), $\text{SiO}_2 \sim 99.2\%$, AB “Anykščių kvarcas” (Lithuania); deflocculants: Castament FS20 (FS20), “BASF Construction Solutions GmbH” (Germany) and sodium tripolyphosphate (technical) (NT). Clinker calcium aluminate aggregate (CCA) is made of clinker used in production of calcium aluminate

cement Gorkal 50 at “Górka Cement” enterprise (Poland), Al_2O_3 ~50.0%, maximum grain size – 4 mm. The fiber additives include: carbon fiber (CF) – BMH-4 mark (Russia), C – 99.99%; length – 5 ± 1 mm, diameter – 6 ± 1 μm ; polypropylene fiber (PF) – produced by Sika Group (Turkey), length – 6 ± 1 mm, diameter – 20 ± 1 μm .

In this work, the main properties of refractory castable were identified on the base of LST EN ISO 1927-(5–6):2013 standards. The methods applied for establishing the characteristics of the materials under the investigation included: chemical composition was identified upon applying the method of X-ray fluorescence spectroscopy with wave dispersion (XRF-WD) using spectrometer “Axios mAX”; for a qualitative phase analysis of materials, X-ray diffractometers “DRON-7” and “BRUKER D8 ADVANCE” were used; calorimetric investigation of hydration kinetics was carried out by calorimeter “ToniCAL III”; differential thermal analysis tests (registration of DTA curves) were performed upon using device “Linseis STA PT-1600”; the microstructure was examined by scanning electron microscopy device “JEOL JSM-7600F”; for porosity tests, mercury porosimeter “Quantachrome Poremaster PM-33-12” was used.

Thermal shock resistance of the refractory castables was examined according to provisions of standard GOST 20910-90:1991. In addition, the thermal shock resistance criteria R_t and R_{st} were calculated. For assessing the alkali resistance of castable, the methods of crucible and tablet method was chosen. Resistance of castable to explosive spalling was explored according to the methodology developed in this work (Fig. S1).

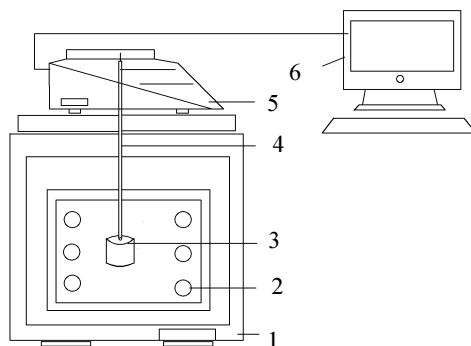


Fig. S1. The scheme of the stand for tests on resistance to explosive spalling: 1 – furnace; 2 – heating elements; 3 – specimen; 4 – bar for hanging the specimen; 5 – balance; 6 – computer

In the work, cement paste where water to cement ratio (W/C) is 1.0 and cement paste with CF additive were investigated; in the latter, the CF content (mass %) is: 0; 0.125; 0.25 and 0.6; the W/C ratio is 0.35. The cement paste are marked correspondingly as: C0₁, C0, C1, C2 and C3.

Dry mixes of M series binder were blended in Eirich mixer for 2 minutes. Then certain amount of water was added (water/solid substances = 0.16) and the blend was mixed in Hobart mixer for 5 minutes. The compositions of cement pastes, binders and MCC are provided in the Table S1.

Table S1. Composition of cement paste, of binder and of castables (mass %)

The mark of composition	CAC	MS	RA	CA	GC	GS	CCA	FS20*	NT*	CF*	PF*	Water*
C0 ₁	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
C0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35
C1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0.125	-	35
C2	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	-	35
C3	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	35
M0	40	10	10	20	20	-	-	0.1	0.1	-	-	16
M1	40	10	10	20	20	-	-	0.1	0.1	0.02	-	16
B0	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	-	-	5
B1	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	0.01	-	5
B2	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	0.02	-	5
B3	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	0.03	-	5
B4	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	0.04	-	5
B5	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	-	0.02	5
B6	12	5	5	7	8	-	63	0.1	0.1	0.02	0.02	5
B7	12	5	5	7	8	2.5	60.5	0.1	0.1	0.02	0.02	5
B8	12	5	5	7	8	5	58	0.1	0.1	0.02	0.02	5

* – the content of the components exceeding 100% dry raw materials

For statistical processing of the experimental data, computer program “STATISTICA 7” was applied.

3. The investigation on the structure and properties of clinker based medium cement refractory castable

Fig. S2 shows that CF additive virtually causes no effect on the first heat evolution on cement hydration at all three ambient temperatures (10 °C, 20 °C and 30 °C) (Fig. S2, b, d, f). However, CF additive shortens considerably the induction period of hydration and causes earlier appearance of the second heat evolution, when hydration takes place at the temperatures of 10 °C and 30 °C. If hydration takes place at the temperature of 10 °C (Fig. S2, a), the moment of the second heat evolution for cement with

0.125% CF additive (C1) occurs earlier from 18.1 hours (C0) to 11.8 hours, and for cement with 0.25% CF additive (C2) – up to 8.8 hours.

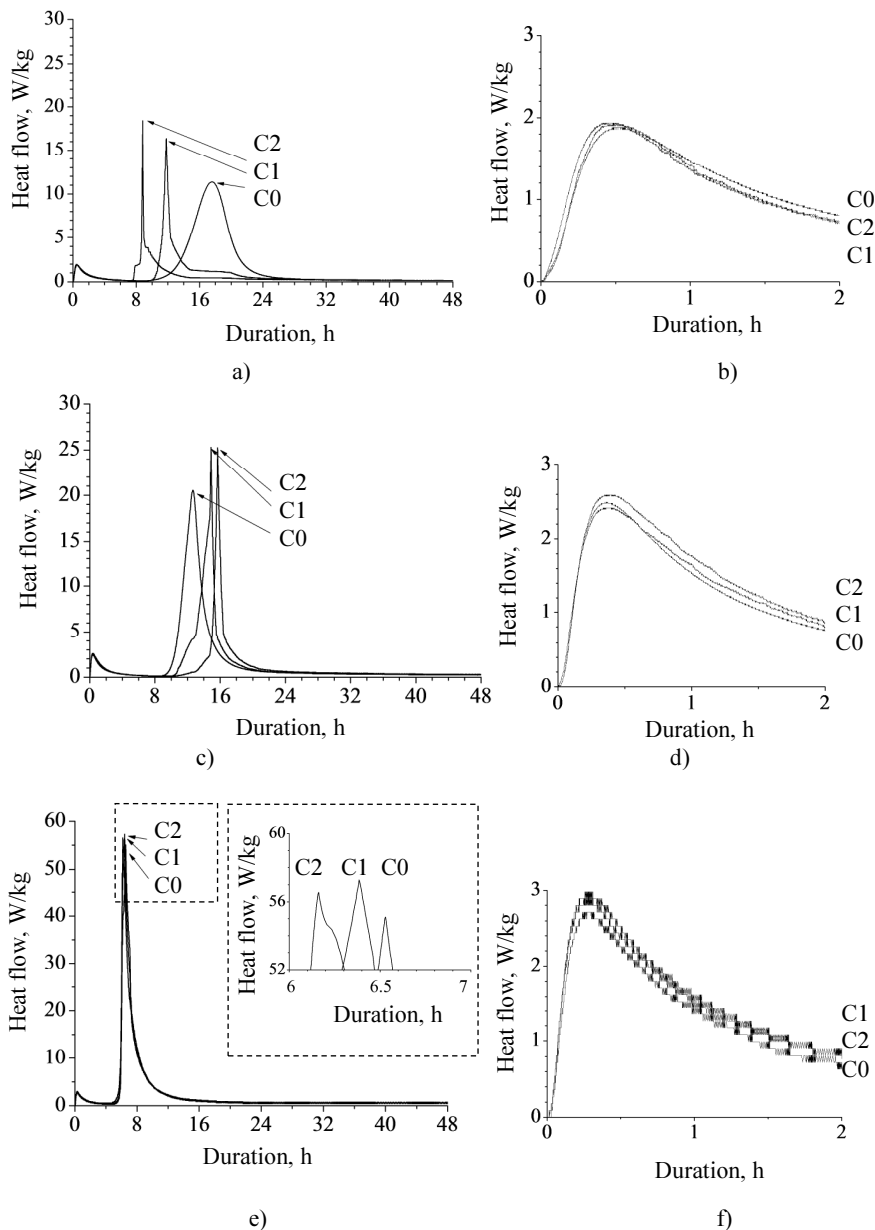


Fig. S2. Heat evolution curves for cement pastes C0, C1 and C2 during 48 hours: a, c, e – general curves; b, d, f – the enhanced part of general curve, corresponding to the first stage of heat flow; the temperature of hydration: a, b – 10 °C; c, d – 20 °C; e, f – 30 °C

When CAC hydration takes place at the temperature of 30 °C (Fig. S2, e), the effect of CF additive on the heat evolution dynamics is low: the second heat evolution occurs only ~0.5 h earlier.

When CAC hydration takes place at the temperature of 20 °C (Fig. S2, c), another effect of CF additive is observed: the additive extends the induction period and causes a 2.1–2.9 h delay of the second heat evolution: for cement with 0.25% CF additive, the time until the second heat evolution increases from 12.8 hours (in absence of the additive) to 15.7 hours; and for cement with 0.125% CF additive – to 14.9 hours.

The results of investigation of the total heat evolution show that heat evolution within 48 hours at any hydration temperature is bigger (from 3.1 to 8.5%) for CAC paste with CF additive, as compared to cement paste without an additive.

In CAC stone with CF additive, at any hydration temperature, the formed cement hydrates are the same, as in the reference specimen: at the temperature of 10 °C, CAH_{10} , is formed; at 20 °C – CAH_{10} and C_2AH_8 , at 30 °C – C_2AH_8 , C_3AH_6 and AH_3 . Cement hydration degree in compositions without an additive and in compositions with CF additive may be assessed according to the intensities of X-ray diffraction peaks of the formed hydrates. In cement stone with CF additive, after hydration at the temperatures of 10 °C and 30 °C, the intensities of X-ray diffraction peaks that correspond to the formed hydrates are higher (for CAH_{10} , $d = 13.998$; 7.223 nm; for C_3AH_6 , $d = 5.132$; 3.489 nm; for AH_3 , $d = 4.848$; 37.8 nm), and the intensities of X-ray diffraction peaks that correspond to the having not reacted cement minerals (for CA, when $d = 2.970$; 1.924 nm; for CA_2 , when $d = 3.495$; 2.594 nm) are lower, as compared to the reference specimens without an additive.

In the composition with CF additive hydrated at the temperature of 20 °C, the intensities of X-ray diffraction peaks that correspond to the formed hydrates (for CAH_{10} , $d = 13.998$; 7.223 nm; for C_2AH_8 , $d = 10.426$; 5.227 nm) are correspondingly less and the intensities of X-ray diffraction peaks that correspond to the having not reacted cement minerals (for CA, $d = 2.970$; 1.924 nm; for CA_2 , $d = 3.495$; 2.594 nm) are higher, as compared to the reference specimen.

In the microstructure of CAC stone with CF additive (Fig. S3), crystalline hydrates of the same shape, as in the case of the reference specimen hydrated at the relevant temperatures, were identified. The tests showed that in the contact zone between the hardened aluminate cement stone and the carbon fiber, densified hydrate microzones that vesture the carbon fiber were formed (Fig. S3).

The investigations show that after drying at the temperature of 110 °C, in the binder M1 (Table S2), a good contact between CF and the binder (Fig. S4 a) does not remain, if the binder was fired at temperature of 400 °C: carbon fiber removes from the cement matrix and form about 0.3 μm gaps (Fig. S4 b).

When the binder was firing at the temperature of 500 °C, the carbon fiber was almost completely disintegrated; in some places, its residuals, i.e. thin filaments and formed microchannels (Fig. S4 c) are visible. After firing at the temperature of 600 °C, CF was fully disintegrated and ~6 μm diameter microchannels were formed in the binder instead of it (Fig. S4 d).

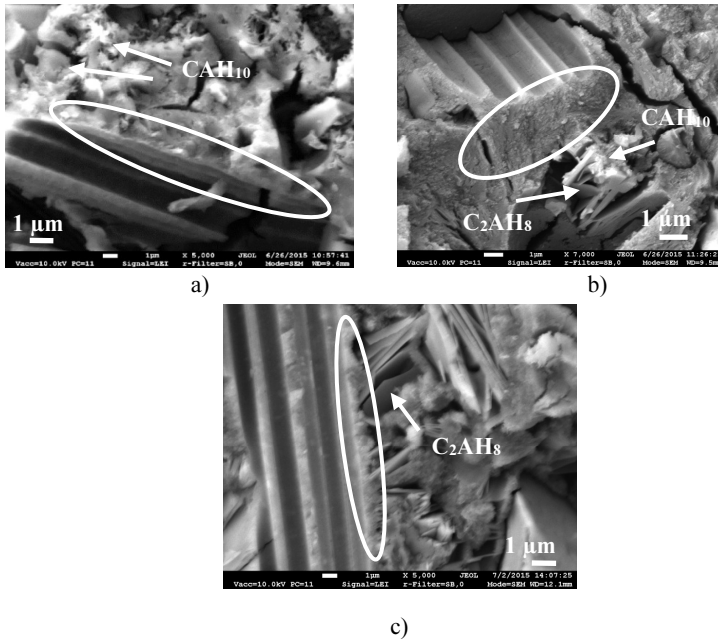


Fig. S3. The microstructure of cement stone C3 after 3 days hardening at different temperature: a – 10 °C; b – 20 °C; c – 30 °C; densified microzones marked by ellipse

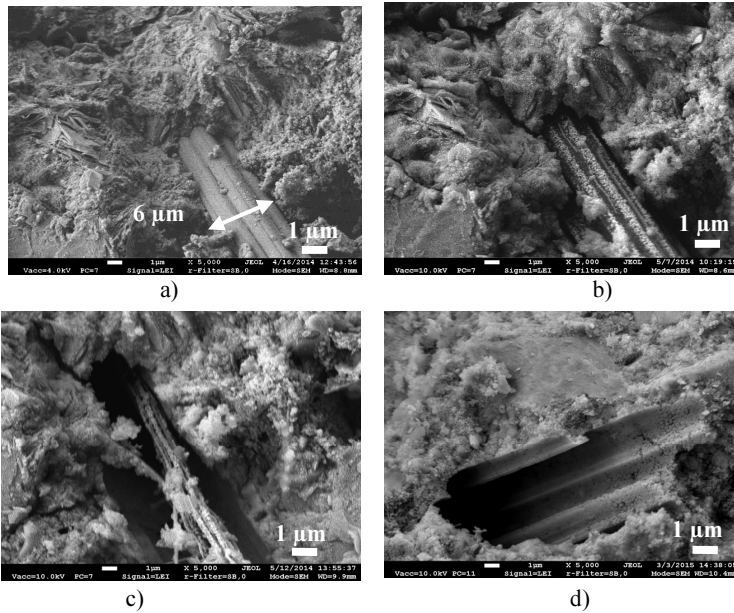


Fig. S4. The microstructure of binder with carbon fiber additive after thermal treatment at different temperature: a – 110 °C; b – 400 °C; c – 500 °C; d – 600 °C

CF additive positively impacts the average compressive strength of the binder. The average compressive strength of the binder M1, as compared to the control binder sample without an additive, after drying at temperature of 110 °C (100 MPa), is higher by 11%, after firing at the temperature of 400 °C (99 MPa) – by 3% and after firing at the temperature of 800 °C (91 MPa) is higher by 38%.

On the base of the results of the investigation on CAC stone and the refractory binder, it is possible to form the following scheme of dependence of formation and changes of the binder's with CF microstructure on the firing temperature:

- during the hardening, densified hydrate microzones are formed on the surface that vests the CF (Fig. S5 a);
- after the processing at temperature >500 °C, ~6 µm diameter and ~5 mm long microchannels are formed after burned-out of CF. In the layer that vests a microchannel, densified microzones remain (Fig. S5 b).

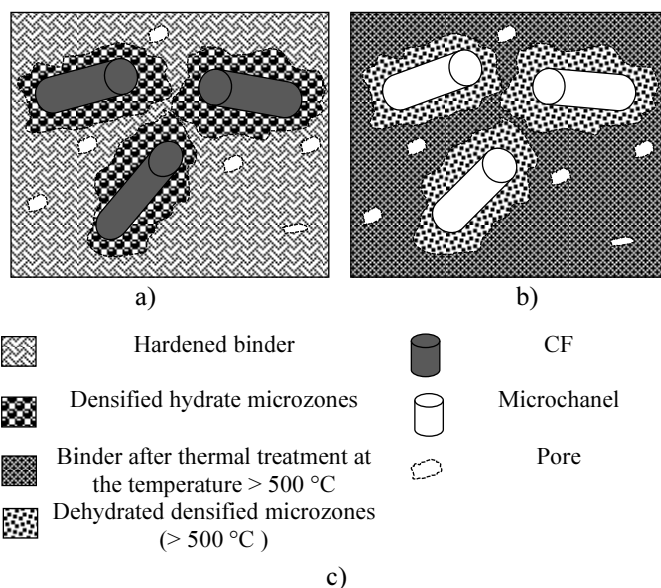


Fig. S5. The scheme of formation of refractory binder's with CF additive microstructure: a – after hardening; b – > 500 °C; c – the legend

For assessing the effect of CF additive on the cold compressive strength (CCS) clinker based MCC, the CCS of the castable was measured after firing at the temperatures of 800 °C and 1100 °C. The investigation shows that after firing at the temperatures of 800 °C and 1100 °C, the maximum value of the CCS (on ~140 MPa) was fixed for castable (B2) with 0.02% CF additive; it was higher by ~30% and ~17% after firing at the temperatures of 800 °C and 1100 °C, respectively, as compared to the control

specimen of castable (B0) without CF additive. At higher CF contents (0.03% and 0.04%), the CCS of castables B3 and B4 is lower, as compared to castables B1 and B2.

Taking into account the obtained results, castables with 0.01% and 0.02% CF additive content are used in further investigations.

The results of additional tests on the CCS of such castables with CF additive (B1 and B2) show (Fig. S6) that, dependently on CF content, the CCS of such castables after 3 day hardening, is 15–30% higher, as compared to the CCS of the control specimen. Thanks to CF additive, the CCS of castable (B2) increases not only after firing at the temperatures of 800 °C and 1100 °C, but also after processing at other temperatures: at the temperature of 110 °C, the CCS increases by up to ~17%; 400 °C – ~9%; 1200 °C – ~5%, as compared to the CCS of the control specimen (B0) (Fig. S6).

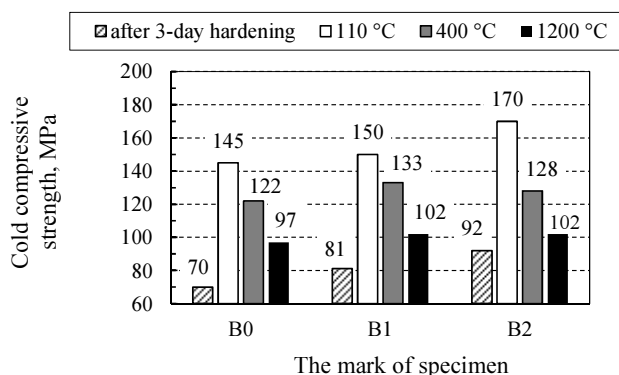


Fig. S6. The average CCS of castable (B0, B1 and B2) samples after 3 day hardening and it firing at different temperatures

The tests on resistance to explosive spalling of castables B0–B2 samples that on increasing of temperature from 20 °C to 1000 °C (with the rates of 20 °C/min. and 30 °C/min.), the castable specimens have not exploded. However, if the rate is 40 °C/min., both the control specimen (B0) and the specimens with CF additive (B1 and B2) exploded at the temperature of 600 °C (Fig. S7 a, b, c).

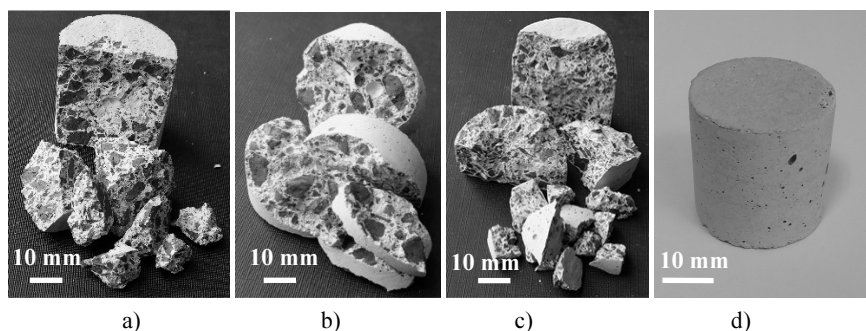


Fig. S7. The castable samples after the test on explosive spalling: a – B0, b – B1, c – B2, d – B6

The results of the said tests show that the castable under the investigation is sensitive to the first firing and may explode in certain firing modes (when the rate of temperature increasing is 40 °C/min.). No positive effect of CF additive on explosive spalling was found. Upon striving to improve the resistance of the castable under investigation to explosive spalling and to form microchannels of a bigger diameter (~20 µm), polypropylene fiber (PF) additive that disintegrates at low temperature was used. It was found that specimens with a mix of CF and PF additives (B6) do not explode and remain undamaged on their firing up to the temperature of 1000 °C (Fig. S7, d).

Microscopic tests of castable with PF showed that shrinking of PF starts at the temperature of 110 °C (~1 µm wide gaps appear between PF and the binder); at a higher temperature (~170 °C), after PF fusion, ~20 µm diameter and ~5 mm long microchannels remain.

Thermal shock resistance of refractory castable was assessed on cyclic firing the specimens at the temperature of 950 °C and subsequent cooling in water. It was found that the average thermal shock resistance of specimens with CF additive (B1, B2) attains 12 cycles, i.e. is 20% higher, as compared to the control specimen of castable (10 cycles). The maximum value of the average thermal shock resistance (13 cycles 950 °C – cooling in water) was obtained for castable B6 with a mixed fiber additive.

The results of the thermal shock resistance obtained in the experimental way were verified by supplemental calculation of the thermal shock resistance criteria R_4 and R_{st} .

It was found that the calculated values of the thermal shock resistance criteria R_4 or R_{st} for castable (B1) with CF additive are higher (Table S2), as compared to the control specimen of castable (B0) and castable with PF additive (B5). These results coincide with the results obtained in the experimental way after firing and cooling cycles of castable specimens.

Table S2. Work of fracture and thermal shock resistance of castable (B0, B1 and B5) samples heated at temperature of 950 °C

Characteristic	The mark of composition		
	B0	B1	B5
γ_{WOF} , J/m ²	84.1	115.0	88.0
R_4 , m	0.014	0,016	0,01
R_{st} , °C m ^{1/2}	5.44	5.82	5.6

On summarizing the obtained results of the investigation of castables, it may be noted that use of clinker calcium aluminate aggregate and composite deflocculant in MCC enables to ensure the following properties of the castable: CCS – > 95 MPa; bending strength – ≥ 17 MPa; shrinkage – 0.28%, thermal shock resistance – 10 cycles (950 °C – cooling in water); density – ~2450 kg/m³. CF additive improves the values of the strength parameters of such castable and its thermal shock resistance. The investigation showed that for improving the resistance of castable to explosive spalling, a mixed fiber additive (CF and PF) should be used.

To improve the alkali resistance of the investigated clinker based MCC, ground quartz sand (GS) additive was used. Its effect on the alkali resistance of the castable as well as on the mechanical properties, thermal shock resistance, abrasion resistance and refractoriness of the castable had been assessed.

The results of the macroscopic assessment of castable specimens obtained on the tests with potassium carbonate salt (K_2CO_3) upon applying the crucible method is presented in Table S4. During the corrosion test, the castable with mixed fiber additive (B6) disintegrated to fragments after 3 cycles (Table S3.), the castable with GS additive (B7, B8), dependently on its content – after 6 to 8 cycles.

Table S3. Macroscopic assessment of different refractory materials affected by K_2CO_3

Macroscopic assesment	The mark of composition		
	B6	B7	B8
The number of cycles that caused appearance of cracks of a width over 0.4 mm	1	3	5
The number of cycles that caused disintegration of the specimen to two or more fragments	3	6	8

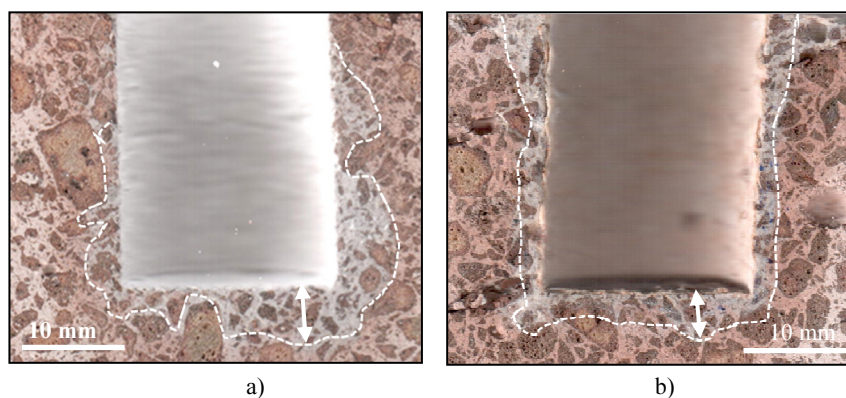


Fig. S8. The view of the section of castable specimens after firing at the temperature of 1100 °C with K_2CO_3 : a – B6 after 1 cycle; b – B8 after 3 cycles

In course of an analysis of sections of the castable specimen without an additive of GS (B6) and the castable specimen with GS additive (B8), it was found that potassium carbonate salt degradation products easily penetrate into the structure of the castable specimen without an additive after the first cycle already (Fig. S8 a). When GS additive is used in castable (B8), the potassium carbonate salt degradation products more heavily penetrate into the structure of the material. After 3 cycles, a thin protective layer (about 2–3 mm deep) that prevents the potassium carbonate salt degradation products

from penetration into the material (Fig. S8 b) is formed. Thus the alkali resistance of the castable specimens was improved: they disintegrated after 8 cycles only.

The phase composition of the compounds formed during the concrete interaction with alkali were established by the tablet method. In the examined castable without an additive (B6) and the castable with GS additive (B8), the same corrosion product leucite was identified.

The obtained results show that the examined clinker based MCC (B6) is not resistant to alkali corrosion. GS additive does not stop formation of corrosion products; however, these products, formed during alkali interaction with castable B8, most probably, because in this case they are viscous slows down penetration of potassium carbonate salt degradation products into the castable. The said phase fills up the surface pores, thus forming a protective layer that prevents alkali compounds from deep penetration into the specimen. Because of this, a destruction and disintegration of the specimens caused by formation of corrosion products and different thermal expansion coefficients of the initial material and zone saturated with the melt in the castable with GS additive appeared considerably later.

Table S4. The properties of the investigated castables B6 and B8 after firing at the temperature of 1100 °C

Properties	The mark of composition	
	B6	B8
Temperature of use, °C	1320	1370
Density, kg/m ³	2460	2420
CCS, MPa	115	114
Shrinkage, %	0.28	0.28
Abrasion resistance, cm ³	4.2	4.5
Thermal shock resistance (950 °C – water), cycles	13	8

The results of the effect of GS additive on other properties of castable are shown in Table S4 below. The obtained results of the investigation show that the thermal shock resistance of castable with GS additive (B6) reduces from 13 to 8 cycles, as compared to castable without an additive; the abrasion resistance – by 7% (the value of the indicator grows from 4.2 to 4.5 cm³). The results of examination of other properties show that GS additive does not cause a critical reduction of their values (Table S4).

General conclusions

1. It was found that 0.125% and 0.25% carbon fiber additive influences hydration of calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) pastes ($\text{W/C} = 0.35$), in comparison with a paste without an additive, as follows:
 - changes the duration of the induction period: if the paste are hydrated at the temperature of 10 °C, the induction period reduces from ~9 hours to ~6 hours;

- if the pastes are hydrated at 20 °C, the said period increases from ~2 hours to ~3 hours; hydrated at the temperature of 30 °C causes reduction of ~0.5 hour;
- causes an increase of heat evolution during hydration by about 3%, 2.5% and 8.5%, respectively, at the ambient temperatures of 10 °C, 20 °C and 30 °C;
 - changes the amounts of hydration products: the intensivities of the peaks that correspond to hydrates CAH_{10} (formed at the temperature of 10 °C) and hydrates C_2AH_8 and C_3AH_6 (formed at the temperature of 30 °C) are higher; the intensivities of the peaks that correspond to hydrates CAH_{10} and C_2AH_8 formed at the temperature of 20 °C, are lower.
2. The scheme of formation and change of the microstructure of the refractory binder dependently on the thermal processing has been proposed:
 - during the hardening, densified hydrate microzones are formed on the surface that vesture the carbon fiber;
 - after processing at the temperature of > 500 °C, ~6 μm diameter and ~5 mm long microchannels are formed in the binder after burning-out of the carbon fiber. In the layer around a microchannel, densified microzones remain.
 3. It was found that carbon fiber and a mix of carbon fiber and polypropylene fiber impact the properties of clinker based MCC as follows:
 - 0.01% and 0.02% carbon fiber additive increases the CCS of castable by ~15 % – ~30% after 3-day hardening. After burning-out of the fiber, the CCS of castable at the temperature of use 800–1200 °C remains ~5% – ~30% higher, as compared to the CCS of the control specimen of castable; the indicator of thermal shock resistance of castable (950 °C – cooling in water) increases by ~20% from 10 to 12 cycles;
 - 0.01% and 0.02% carbon fiber additive do not protect the castable against explosive spalling on thermal processing at the temperature up to 1000 °C with the rate of 40 °C/min. Because of this, polypropylene fiber additive (0.02%) that melts at the temperature of ~170 °C is used. Water vapour freely removes from the castable through the channels formed in the microstructure. It was found that specimens with a mixed carbon and polypropylene fiber additive do not explode and remain undamaged.
 4. The ground quartz sand additive improves the alkali resistance of clinker based MCC. Depending on the content of the additive (2.5% and 5%), the resistance of castable to the impact of K_2CO_3 increases from 3 (without ground quartz sand additive) to 6–8 cycles (with this additive) (1100 °C – cooling in air). The investigation shows that when K_2CO_3 affects castable with ground quartz sand additive, a protective layer is formed on its surface that prevents the potassium carbonate salt degradation products from penetration into the structure of castable.
 5. The created clinker based MCC may be used in various thermal equipments (including those where solid biofuels are incinerated). The castable distinguished itself for improved alkali resistance and the following properties after firing at the temperature of 1100 °C: cold compressive strength – ~115 MPa; density – ~2420 kg/m³; shrinkage – 0.28%; abrasion resistance – ~4.5 cm³; thermal resistance – ~8 cycles (950 °C – cooling in water); the temperature of use – ~1370 °C.

Priedai*

A priedas. Komercinių ugniai atsparių medžiagų, prieš ir po bandymų su K_2CO_3 tabletės metodu po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, rentgenogramos

B priedas. Tiriamojo ugniai atsparaus betono, prieš ir po bandymų su K_2CO_3 tabletės metodu po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, rentgenogramos

C priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje

D priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

* Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Renata BORIS

VIDUTINIO CEMENTO KIEKIO UGNIAI ATSPARAUS
BETONO SU KLINKERINIU UŽPILDU STRUKTŪROS
IR SAVYBIŲ TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija (08T)

THE INVESTIGATION ON THE STRUCTURE
AND PROPERTIES OF MEDIUM CEMENT REFRACTORY
CASTABLE WITH CLINKER AGGREGATE

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (08T)

2016 05 12 10,5 sp. I. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino BĮ UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius